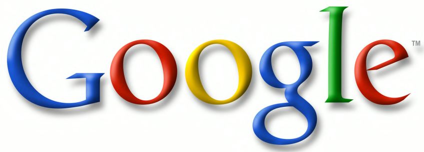


Grundzüge

der

Elektrochemie

auf experimenteller Basis.

Von

Dr. Robert Lüpke,

Oberlehrer am Dorotheenstädtischen Realgymnasium und Docent an der Kaiserlichen Post- und Telegraphenschule zu Berlin.

Zweite, vermehrte Auflage.

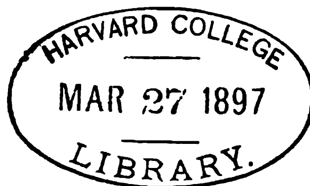
Mit 54 in den Text gedruckten Figuren.



Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1896.



Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig.

Vorwort zur ersten Auflage.

Die mit regem Eifer betriebenen Forschungen der physikalischen Chemie haben in den letzten zwei Jahrzehnten zu Resultaten geführt, mittels deren eine grosse Reihe der bisher offnen Fragen der exakten Naturwissenschaften gelöst ist. Unter anderem ist ein tieferer Einblick in das Wesen der Lösungen gewonnen, nachdem die Gültigkeit der AVOGADROschen Regel, die bis dahin nur auf die Gase Anwendung fand, von VAN'T HOFF auch für die Körper im gelösten Zustand dargethan worden war. Ganz besonders ist dieses Ergebnis der Elektrochemie zu gute gekommen, wenn es auch auf den ersten Blick mit ihr nicht in Beziehung zu stehen scheint. Man darf heutzutage behaupten, dass die Leitung des galvanischen Stromes in Elektrolyten, wie auch die Entstehung desselben in den VOLTAschen Ketten, über deren Natur man ein Jahrhundert lang im Zweifel war, völlig klargestellt ist.

Die Lehren der Elektrochemie sind in den Fachzeitschriften und den Lehrbüchern der physikalischen Chemie von OSTWALD und von NERNST ausführlich dargelegt. Trotzdem habe ich es unternommen, dieses Büchlein zu schreiben, da ich es für zeitgemäss hielt, in gedrängter Form jene Neuerungen zusammenzustellen und so demjenigen einen kurzen Überblick zu geben, der nicht in der Lage ist, die ausgedehnte Fachlitteratur eingehend zu studieren. Um aber dem Leser, von welchem nur die Kenntnis der Grundbegriffe der Physik und Chemie vorausgesetzt wird, die an sich schwierigen

*

Theorien leichter verständlich zu machen, sind die betreffenden Gesetze direkt durch den Versuch abgeleitet. In ganz wenigen Fällen sind zur weiteren Bestätigung mathematische Erörterungen eingeschaltet.

Die Versuche, deren Darstellung einen wesentlichen Teil dieser Broschüre bildet, sind mit den denkbar einfachsten Mitteln[1]) ausgeführt. Sie lassen sämtlich den Vorgang, um den es sich handelt, deutlich erkennen. Ferner aber sind sie so angeordnet, dass das Endresultat in möglichst kurzer Zeit eintritt. Daher mögen sie namentlich auch für den Unterricht brauchbar erscheinen, sowie endlich für die physikalischen und chemischen Übungen mannigfachen Stoff bieten. Freilich darf man von denjenigen Versuchen, bei denen es auf Messungen ankommt, keine allzu sicheren Ergebnisse erwarten, denn zu exakteren Zahlenresultaten sind feinere Instrumente erforderlich, welche nur in den wissenschaftlichen Laboratorien zur Verfügung stehen, zu Demonstrationszwecken aber in der Regel nicht geeignet sind.

Obgleich der Hauptsache nach die rein wissenschaftliche Seite der Elektrochemie behandelt wird, so ist doch auch die Praxis nicht ganz unberücksichtigt geblieben. An geeigneter Stelle wird auf die technischen elektrochemischen Arbeiten, insbesondere auf das jetzt so wichtige Gebiet der Elektrometallurgie, hingewiesen.

Berlin, den 1. Mai 1895.

Robert Lüpke.

---

[1]) Einen grossen Teil der Apparate kann man selbst anfertigen. Die übrigen sind vom Glasbläser Max Stuhl, Berlin N., Philippstrasse 22, hergestellt und zu mässigen Preisen von demselben zu beziehen.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Einige Monate nach dem Erscheinen meiner „Grundzüge der wissenschaftlichen Elektrochemie auf experimenteller Basis“ machte sich die Notwendigkeit einer neuen Auflage geltend. In diesem Erfolg darf ich den Beweis sehen, dass eine kurzgefasste Darstellung der wichtigsten Kapitel der Elektrochemie ein Bedürfnis gewesen ist, sowie dass die Methodik des Buches, in welchem zur Ableitung der Gesetze und zur Erläuterung der Theorien auf das Experiment das Hauptgewicht gelegt ist, Anklang gefunden hat. Zwar sind im Laufe eines Jahres mehrere Werke über Elektrochemie, wie die von Ostwald, Jahn, Le Blanc und Ahrens, erschienen, denen meine „Grundzüge“ von wissenschaftlichem Standpunkt aus weit nachstehen. Dennoch hoffe ich, dass diejenigen Leser, die sich über Elektrochemie vorläufig orientieren wollen, ehe sie an das Studium jener ausführlicheren Werke herantreten, die vorliegende zweite Auflage mit Wohlwollen aufnehmen werden.

Soweit es mir die Zeit erlaubte, habe ich die erste Auflage in einigen Punkten ergänzt und erweitert. Insbesondere ist die Energetik der galvanischen Elemente neu bearbeitet, und ferner ist das technische Gebiet der Elektrochemie mehr berücksichtigt, insofern die Principien derjenigen Verfahren, die in die Praxis Eingang gefunden haben, am geeigneten Platze erörtert sind. Auch ein Sachregister ist beigefügt.

Für freundliche Ratschläge bin ich Herrn Dr. Paul Beck in Billwärder bei Hamburg aufrichtigen Dank schuldig. Desgleichen danke ich dem Herrn Verleger für die gute Ausstattung, die er dem Buche wiederum hat zu teil werden lassen.

Berlin, den 18. April 1896.

Robert Lüpke.

Inhaltsverzeichnis.

II. Abschnitt.

III. Abschnitt.

Druckfehler.

Seite 10, Zeile 9 von unten lies Fig. 49 statt Fig. 51.

Einleitung.

Es sind bereits hundert Jahre verflossen, seitdem die VOLTAsche Kette bekannt wurde, jener einfache Apparat, welcher der Ausgangspunkt für alle diejenigen Vorkehrungen geworden ist, in denen man durch Kombination von Leitern erster und zweiter Ordnung den galvanischen Strom erzeugt. So lange aber auch die VOLTAschen Ketten in Gebrauch sind, war man doch über die Theorie derselben noch bis in die jüngste Zeit im unklaren. Denn die bisherigen Theorien, die Kontakttheorie wie die chemische Theorie, sind nicht geeignet gewesen, die Entstehung des galvanischen Stromes in jenen Ketten befriedigend zu erklären.

Erst im Jahre 1889 ist es NERNST (in Göttingen) gelungen, durch seine osmotische Theorie den Mechanismus der Strombildung anschaulich darzustellen.

Die NERNSTsche Theorie baut sich auf breiter, fester Grundlage auf. Sie setzt einige andere, ebenfalls der Neuzeit angehörige Theorien voraus, die den wesentlichsten Inhalt des jüngsten Zweiges der wissenschaftlichen Chemie, der physikalischen Chemie, umfassen. Insbesondere kommt die HELMHOLTZsche Theorie der Stromleitung in Elektrolyten, die ARRHENIUSsche Theorie der elektrolytischen Dissociation und die VAN'T HOFFsche Theorie der Lösungen in Betracht. Alle diese Theorien haben jetzt allgemein die ihnen gebührende Anerkennung gefunden, nicht allein, weil sie durch die

Empirie genügend gestützt werden, sondern auch, weil sie eine grosse Anzahl bisher rätselhafter Erscheinungen der Physik und Chemie dem Verständnis näher gebracht haben.

Von diesen Theorien soll in den beiden ersten Abschnitten dieses Buches die Rede sein, während im dritten die NERNSTsche Theorie der Strombildung behandelt werden wird.

I. Abschnitt.

Die neuere Theorie der Elektrolyse.

Unter der Elektrolyse versteht man die chemischen Vorgänge, welche eintreten, wenn der elektrische Strom einen Leiter zweiter Ordnung passiert. Letzterer ist stets eine chemische Verbindung im gelösten oder geschmolzenen Zustand und wird Elektrolyt (*λύω*, lösen) genannt. Die Leiter erster Ordnung, welche in Gestalt von Drähten oder Blechen den elektrischen Strom der elektrolytischen Zelle zuführen oder aus ihr abführen, heissen Elektroden (*ὁδόω*, einleiten), und zwar die eine Anode, die andere Kathode (*ἡ ἄνοδος*, der Aufgang, *ἡ κάθοδος* der Weg hinab). Letzteren beiden Bezeichnungen liegt die Annahme zu Grunde, dass der Erdmagnetismus von elektrischen Strömen herrühre, welche die Erde parallel den Breitengraden in der Richtung von Osten nach Westen, also von Sonnenaufgang nach Sonnenuntergang umkreisen sollen. Infolge der Potentialdifferenz, welche der elektrolysierende Strom an den Elektroden hervorbringt, bewegen sich von den beiden substantiell verschiedenen Massenteilchen des Elektrolyten die einen an die Anode, die anderen an die Kathode. Diese in den bezeichneten Bahnen wandernden Massenteilchen heissen Ionen (besser Ionten) (*ἰών*, Genitiv *ἰόντος*, gehend), Anionen diejenigen, die zur Anode, Kationen diejenigen, die zur Kathode wandern. An den Elektroden aber bewirken die Ionen chemische Veränderungen, welche Elektolyse genannt werden. Das Ergebnis derselben kann, wie das 1. Kapitel lehrt, je nach den obwaltenden Umständen, sehr mannigfach sein.

1. Kapitel.

Die Erscheinungen der Elektrolyse.

Am einfachsten gestaltet sich das Resultat der Elektrolyse geschmolzener binärer Verbindungen, weil hier die beiden Ionen an den Elektroden direkt abgeschieden werden.

Die zuerst von Bunsen ausgeführte Elektrolyse des Magnesiumchlorids hat v. Gorup-Besanez *(Anorganische Chemie 1871, S. 517)* durch den bekannten Vorlesungsversuch mittels der Thonpfeife demonstriert. Als Elektrolyt ist das in Platingefässen leicht schmelzbare Kalium-Magnesiumchlorid zu verwenden. Man erhält es im geschmolzenen Zustand, wenn man eine Lösung von 20 g krystallisierten Magnesiumchlorids und 7,5 g Kaliumchlorid unter Zusatz von 3 g Ammoniumchlorid in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und die Salzmasse sodann über der Gebläseflamme schnell erhitzt. Die erhaltene Schmelze giesse man in den Kopf einer in einem Stativ befestigten, vorher stark angewärmten Pfeife *P* aus rotem Thon (Fig. 1) und schliesse den Strom von 10 hintereinander geschalteten Akkumulatoren mittels einer als Kathode dienenden, durch den geraden Stiel der Pfeife gesteckten Stricknadel *k* und eines in den Kopf eingesenkten Kohlestabes *a* als Anode. Die Masse wird fast ganz durch die Stromwärme in Fluss erhalten, doch ist es besser, dem Pfeifenkopf noch eine kleinere Flamme

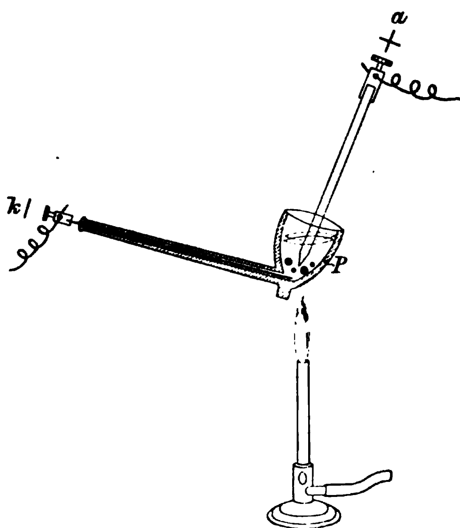


Fig. 1.

unterzuschieben. Das Chlor ist in der Nähe der Anode durch einen Streifen angefeuchteten Lackmuspapiers leicht nachweisbar. Aber das Magnesium verbrennt grösstenteils an der Oberfläche der Schmelze, die allmählich ins Schäumen kommt, und nach dem Erkalten zeigt sich das Metall in der Masse meistens so fein verteilt, dass sein Silberglanz nicht zu beobachten ist. Beiden Übelständen hilft man leicht dadurch ab, dass man sogleich nach dem Stromschluss den geschmolzenen Elektrolyten mit einer dicken Schicht feinen Holzkohlenpulvers bedeckt. Hierdurch wird das Schäumen verhindert, und nach kaum 20 Minuten des Stromdurchgangs sieht man beim Zerschlagen der erkalteten Masse eine grössere Zahl glänzender Magnesiumkügelchen, die 1 bis 2, zuweilen sogar 5 mm dick sind. Dieselben lassen sich in einer Reibschale durch Abschlämmen mit Alkohol leicht isolieren und brennen, wenn sie einzeln in einer Kupferdrahtschlinge mittels einer Flamme entzündet werden, mit blendendem Licht 15 bis 30 Sekunden lang.

Auch das Aluminium ist nach derselben Versuchsanordnung in Form glänzender Kügelchen, die durch Eintragen in geschmolzenes Kochsalz zu einem Ganzen vereinigt werden können, darstellbar. Sie zeigen die Reaktion auf Aluminium, wenn man sie in Salzsäure löst, reines Kaliumhydroxyd im Überschuss zusetzt und das Aluminiumhydroxyd mit Salmiaklösung fällt. Nur macht es einige Mühe, den schon 1854 von Bunsen benutzten und zu diesem Versuch allein geeigneten Elektrolyten, nämlich wasserfreies Kalium-Aluminiumchlorid, zu gewinnen.

Man bereite zunächst wasserfreies Aluminiumchlorid, indem man getrocknetes Chlorwasserstoffgas über stark erhitztes Aluminium leitet. Einen 4 bis 6 Stunden anhaltenden, regulierbaren Strom von Chlorwasserstoffgas erzeugt man am einfachsten, wenn man in die rohe Salzsäure des Kolbens K (Fig. 2) mittels des Hahntrichters H koncentrierte Schwefelsäure eintröpfeln lässt. Das in zwei Waschflaschen F_1 und F_2 mittels Schwefelsäure gut getrocknete Gas wird auf den Boden einer tubulierten, $^1/_2$ Liter fassenden Vorlage geleitet, die mit 5 bis 10 g zerschnittenen Aluminiumblechs gefüllt ist und mit einem grossen Brenner erhitzt wird. Nach einiger Zeit setzt

sich in dem weiten Halse *h* der Vorlage das Aluminiumchlorid als weisses Sublimat ab, und nach 2 bis 3 Stunden hat sich eine dicke Kruste des Salzes gebildet, die mit einem Messer loszubrechen ist. Dieses Aluminiumchlorid ist stark hygroskopisch. Es muss daher sogleich in das beständigere Doppelsalz übergeführt werden. Hierzu ist nur erforderlich, in einem Platintiegel 2 Teile Kaliumchlorid zu schmelzen, 1 Teil Aluminiumchlorid portionsweise unter Umrühren in die Schmelze einzutragen und sodann letztere auf einen trockenen Porcellan-

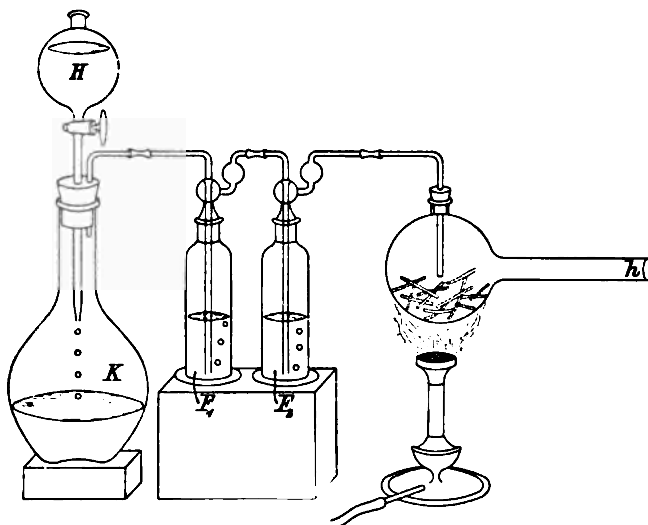


Fig. 2.

scherben auszugiessen. Das Doppelsalz lässt sich in gut verschlossener Büchse aufbewahren.

Der Versuch der Elektrolyse des Kalium-Aluminiumchlorids entspricht im Princip dem technischen Verfahren der Aluminiumgewinnung auf elektrolytischem Wege.

Der Unterschied besteht wesentlich nur darin, dass in der Fabrik als Elektrolyt das aus dem Bauxit rein dargestellte, in geschmolzenen Kryolith eingetragene Aluminiumoxyd der Elektrolyse mittels starker Ströme im Héroultofen unterworfen wird.

Es sei an dieser Stelle ausdrücklich betont, dass bei der der Neuzeit angehörenden elektrischen Gewinnung einiger

strengflüssiger Metalle, wie des Chroms und Wolframs, sowie der Carbide des Calciums und Siliciums[1]) der elektrische Strom nicht elektrolysierend, sondern lediglich durch die Joulewärme als Wärmequelle wirkt, welche stark genug ist, um eine Reduktion der Oxyde jener Elemente bei Anwesenheit von Kohle zu bewirken.

Weit leichter als die Magnesium- und Aluminiumverbindungen ist das geschmolzene Bleichlorid durch den Strom zerlegbar und daher für Demonstrationsversuche am besten geeignet. Dasselbe muss, da es in der Hitze etwas flüchtig ist, unter einem Abzug in einem Porzellantiegel geschmolzen werden, ehe es in den Pfeifenkopf gebracht wird. Schon 10 Minuten nach der Einwirkung eines Stromes von 5 Akkumulatoren hat sich ein genügend grosser Bleiregulus gebildet. Man giesst ihn in eine Thonschale aus und legt die metallische Fläche mittels einer Feile bloss.

Von den Basen im geschmolzenen Zustand lässt sich am besten das Kaliumhydroxyd elektrolysiren. In eine Platinschale giesst man soviel Quecksilber, bis der Boden derselben bedeckt ist, legt einige Stangen Kaliumhydroxyd darauf, bringt dieses durch Erhitzen der Schale mittels einer kleinen Flamme zum Schmelzen und schliesst den Strom von etwa 5 Akkumulatoren an, indem man die Schale zur Kathode und ein in den Elektrolyten eingesenktes Platinblech zur Anode macht. $2 KOH$ ergeben $K_2 + H_2O + O$. Das Kalium legiert sich mit dem Quecksilber, der Sauerstoff entweicht am Platinblech. Nach etwa $^1/_2$ Stunde giesst man das noch flüssige Amalgam in Reagenzgläser und lässt es darin erstarren. Der Kaliumgehalt dieses Amalgams ist leicht nachzuweisen, wenn man dasselbe in einer kleinen Gasentbindungsflasche mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst. Von dem sich entwickelnden Wasserstoff kann in kurzer Zeit etwa $^1/_2$ Liter aufgefangen werden.

Wie aus dem geschmolzenen Bleichlorid werden auch aus einer koncentrierten wässerigen Lösung von Zinkchlorid die beiden Bestandteile Zink und Chlor durch den Strom direkt abgeschieden. Der Versuch lässt sich in einem mit

[1]) Das Calciumcarbid dient zur Gewinnung des Acetylengases, welches für die Beleuchtungstechnik in Frage kommt, während das Carborundum genannte Siliciumcarbid wegen seiner bedeutenden Härte als Schleifmittel im Gebrauch ist.

einer Kugel und zwei Platinelektroden versehenen U-Rohr (Fig. 3) ausführen, dessen Schenkel die Grösse gewöhnlicher Reagenzgläser haben. Wendet man 10 Akkumulatoren an, so ist nach 20 Minuten die Kugel mit zierlichen, dendritischen Zinkkrystallen erfüllt, während ein in den Anodenschenkel geschobenes Lackmuspapier *l* sehr bald durch das Chlor gebleicht wird.

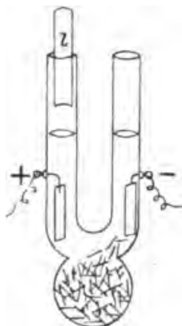


Fig. 3.

Besteht die Anode aus dem im Salz enthaltenen Metall selbst, so wird letzteres durch die Anionen allmählich gelöst, während die Metallionen an der Kathode frei werden. Diese Metallausscheidung gewährt einen prächtigen Anblick, wenn man eine wässrige Lösung von Zinnchlorür unter folgenden Bedingungen elektrolysiert. Als Zersetzungsgefäss dient der 1,5 bis 2 Liter fassende, auf einen Dreifuss gestellte Cylinder *C* (Fig. 4), von der Form, wie er als Kühlgefäss bei der Mitscherlichschen Phosphorprobe verwendet wird. Im Bodenloch desselben befindet sich ein Kork, durch welchen der kupferne Zuleitungsdraht der gegossenen, 7 cm breiten Zinnanode *a* befestigt ist. Mittels eines die obere Öffnung des Cylinders schliessenden Deckels ist etwa 20 cm von der Anode entfernt die Kathode *k* angebracht, nämlich eine Kupferschale mit flachem Boden und angelötetem Zuleitungsdraht. Zur Herstellung des Elektrolyten werden 65 g Stanniol unter Erwärmen in Salzsäure gelöst. Nachdem der Säureüberschuss möglichst vollständig abgedampft ist, wird die Lösung auf 1,5 Liter mit Wasser verdünnt. Die Stärke des zuzuführenden Stromes ist so zu regulieren, dass an *k* kein Wasserstoff auftritt. Nach Schluss des Stromes scheidet sich das Zinn in Form metallisch glänzender Streifen aus, welche vom Boden der Schale *k* zusehends in die Flüssigkeit hinabwachsen. Die Figur 4 zeigt, wie sich nach

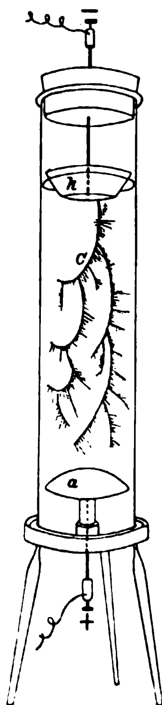


Fig. 4.

etwa 20 Minuten ein solcher Streifen gestaltet. Rechtwinklig zweigen sich nämlich von dem primären Streifen Äste ab. Sie sind anfangs beiderseits gleich gross. Bald aber herrscht die Zweigbildung auf der einen Seite vor, und während sowohl der Stammstreifen als seine Zweige an Länge zunehmen, treten regelmässig neue Zweige zwischen den schon vorhandenen hervor. Unterdessen wiederholt sich die Verzweigung an den Zweigen erster Ordnung. Einer derselben aber übertrifft an Grösse bedeutend die andern und tritt schliesslich, während sich das Wachstum der sich konvex nach unten krümmenden Stammspitze nach und nach verringert, in die Richtung des Stammes, um das Spiel von neuem zu beginnen. So wächst das Gebilde einer bestimmten Ordnung gemäss weiter abwärts, bis kurz vor der Anode infolge der Schwere seiner Äste der primäre Stamm an der Wurzel zerreisst, und das Ganze herabfällt. In gleicher Weise ergeht es hier und da auch seinen Altersgenossen. Inzwischen aber sind neue Stämme entstanden und füllen bereits mit ihren glänzenden Verästelungen das obere Drittel des Cylinders aus.

Es giebt nicht viele elektrolytische Lösungen, aus denen sich durch die Elektrolyse an den Elektroden die beiden Ionen direkt frei machen lassen. Jene Lösung von Zinkchlorid bietet ein Beispiel. Ferner gehört hierher auch die Salzsäure, deren volumetrische Elektrolyse bekanntlich zur Ableitung der chemischen Grundbegriffe von Wichtigkeit ist. Nach der Hofmannschen Methode bedient man sich einer mit einem Steigrohr, zwei Hähnen und zwei Kohleelektroden versehenen U-Röhre (vergl. Fig. 14). Weil aber einerseits das Chlor leicht löslich ist, andererseits an der Anode auch Sauerstoff entbunden wird, und zwar um so mehr, je verdünnter der Elektrolyt ist, macht es Schwierigkeiten, genau gleiche Gasvolumina in beiden Schenkeln zu erhalten. Nach vielem Probieren ergab sich ein befriedigendes Resultat, als ein Gemisch von 10 cm^3 reiner Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,125 mit 150 cm^3 einer sehr koncentrierten Chlorcalciumlauge vom specifischen Gewicht 1,36 zwischen Kohleelektroden, die aus reiner Gaskohle geschnitten und mit angelöteten Klemmschrauben versehen waren, im Hofmannschen Apparat der Elektrolyse unterworfen wurde. Wenn bei geöffneten Hähnen der Strom von

5 Akkumulatoren 50 Minuten durch die Lösung gegangen ist, so ist dieselbe im Anodenschenkel fast völlig mit Chlor gesättigt, und nach dem Schliessen der Hähne ergeben sich nunmehr auf 40 cm^3 Wasserstoff genau 40 cm^3 Chlor. Nur hat man noch dadurch, dass man mittels eines Hebers oder besser eines am unteren Ende des Steigrohres angebrachten Hahnes nach dem Schliessen der Schenkelhähne die Flüssigkeit aus dem Steigrohr entfernt, für einen negativen Gasdruck zu sorgen. Auf dem letzteren Princip beruht auch der von L. Meyer *(Ber. d. chem. Ges. 27, 850 [1894])* beschriebene Apparat, der noch den Vorzug hat, dass in ihm reine Salzsäure elektrolysiert wird.

Wasserstoff und Chlor treten auch bei der Elektrolyse einer Kochsalzlösung an den Elektroden auf, und zwar wird das Chlor an der Anode direkt, der Wasserstoff dagegen an der Kathode indirekt abgeschieden, indem je ein Natriumion das eine Wasserstoffatom einer Wassermolekel verdrängt, so dass sich in der Umgebung der Kathode die Natriumbase bildet ($Na + H_2O = NaOH + H$). In der chemischen Technologie wird mit grossem Eifer daran gearbeitet, diese Vorgänge praktisch verwertbar zu machen und so die Produkte der Sodaindustrie auf einfachere Weise zu gewinnen. Es handelt sich bei dieser Frage wesentlich um die Konstruktion eines geeigneten Diaphragmas, welches eine Trennung der an den beiden Elektroden entstehenden Substanzen ermöglicht. Ist diese Schwierigkeit auch noch nicht völlig überwunden, so wird doch die Elektrolyse einer Kochsalzlauge schon mehrfach im Grossen ausgeführt, und zwar hauptsächlich zu Bleichzwecken. Das elektrische Bleichverfahren lässt sich leicht durch folgenden Versuch erläutern. Man benutze als Zelle das vierkantige Gefäss eines Böseschen Akkumulators (s. Fig. 51). An den schmalen Seitenwänden desselben befinden sich je drei Längsrinnen. In die mittlere setze man ein Thondiaphragma und in die seitlichen je eine aus Retortenkohle geschnittene, mit einer Klemmschraube versehene Platte ein. Auf die zur Anode bestimmte Kohleplatte spanne man mit vier Holzstiften ein Stück roten Schweizerkattuns auf. Als Elektrolyten fülle man in die Zelle eine Lösung, die auf 1 Liter Wasser 50 g Kochsalz, 5 g Magnesiumchlorid und einige Tropfen Chlorwasser-

stoffsäure enthält. Bedeckt man nun die Zelle mit einem Glasdeckel und legt die Pole einer Batterie von fünf Akkumulatoren an die Elektroden, so wird in kurzer Zeit jener rote Stoff, soweit er in die Flüssigkeit eintaucht, völlig gebleicht. — Durch die Elektrolyse einer Kaliumchloridlösung gewinnt man in einigen Fabriken chlorsaures Kalium, indem man von Zeit zu Zeit die basische Lauge des Kathodenraumes der Anode zuführt, wo bei höherer Temperatur das Chlor nach der Gleichung



$$6\,KOH + 6\,Cl = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O.$$

wirkt.

Die meisten der bisher erwähnten Elektrolyte sind binäre Verbindungen, und ihre beiden Bestandteile scheiden sich in der Mehrzahl jener Fälle an den Elektroden direkt ab. Eine solche Scheidung nach zwei Richtungen hin tritt infolge der Elektrolyse ganz allgemein ein, mögen die Molekeln des Elektrolyten noch so kompliciert zusammengesetzt sein. Immer wird primär der Wasserstoff oder das Metall oder ein dasselbe vertretendes Radikal zur Kathode, und der ganze Rest der Molekel zur Anode geführt. Entweder nun werden an den Elektroden die Ionen frei, oder es gehen hier sekundäre Processe vor sich, sei es zwischen den Ionen und dem Material der Elektroden, sei es zwischen den Ionen und dem Elektrolyten oder dem Wasser. Diese letzteren Fälle mögen durch folgende Beispiele näher gekennzeichnet werden.

Wird ein mässig starker Strom durch eine in einem vierkantigen Trog befindliche koncentrierte Kupfersulfatlösung zwischen Kupferelektroden geleitet, so wird die Kathode, soweit sie eintaucht, sehr bald mit einer mattroten Kupferschicht bedeckt, während die Anode an Masse abnimmt, da hier jedes SO_4-ion ein Kupferatom löst. Der Erfolg besteht also nur darin, dass der Strom das Kupfer von der Anode nach der Kathode überführt.

Die Thatsache, dass das Gewicht der Kupferplatte zu- oder abnimmt, je nachdem diese Kathode oder Anode ist, lässt sich nachweisen, wenn man nach LANGLEY *(Ztschr. f. physikal. Chem. 2, 83—91, 1888)* die betreffende Kupferelektrode an dem einen Ende des Wagebalkens einer Wage so befestigt, dass sie den Schwingungen der letzteren ungehindert

folgen kann. Fig. 5 stellt eine geeignete Versuchsanordnung dar. T ist ein metallenes, trichterförmiges Tariergefäss. An dem Haken h ist mittels des Platindrahtes p die 3×8 cm grosse Kupferelektrode P_1 aufgehängt, die vollkommen in den Elektrolyten (200 cm^3 gesättigter Kupfersulfatlösung + 15 cm^3 Salpetersäure) eintaucht und sich in der Zelle Z frei auf und ab bewegen kann, ohne die Wände derselben zu berühren.

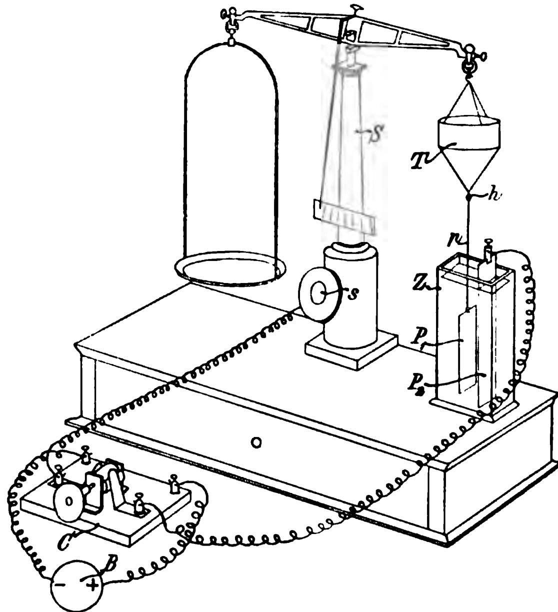


Fig. 5.

C ist ein Kommutator, dessen Klemmschrauben einerseits mit den Polen einer aus zwei Akkumulatoren bestehenden Batterie B, andererseits mit der Schraube s der Metallsäule S und der 4×15 cm grossen, in der Zelle feststehenden Kupferplatte P_2 durch Leitungsdrähte verbunden sind. Ist nun die Wage durch Einfüllen von Schrotkörnern in T ins Gleichgewicht gebracht, so neigt sie sich nach der Seite der Zelle Z, wenn an s drei Minuten der negative Pol angeschlossen ist, geht aber, falls man die Stromrichtung umkehrt, in drei

Minuten wieder auf Null zurück und neigt sich in den nächsten drei Minuten auf die entgegengesetzte Seite.

Der Versuch der Elektrolyse einer Kupfersalzlösung zwischen Kupferelektroden veranschaulicht das Prinzip der Galvanoplastik, sowie der elektrischen Raffinierung des Rohkupfers und der elektrischen Kupfergewinnung aus Kupfersteinanoden. (Näheres siehe III. Abschnitt, 6. Kapitel.) Er erläutert aber ferner die galvanische Ätzung eiserner oder kupferner Gegenstände des Kunstgewerbes. Dieselben werden mit einem nichtleitenden Ätzgrund überzogen und als Anoden in saure Kupfersulfatbäder eingesenkt, nachdem zuvor das einzuätzende Muster aus dem Überzug ausradiert ist. Die tief geätzten Stellen können dann mit anderen Metallen (Silber, Gold etc.) ausgefüllt werden (Nachahmung der orientalischen Metallintarsien), wenn die Gegenstände aus den Kupferbädern als Kathoden in die Bäder der betreffenden Metalle gebracht werden. Im kleinen ist jene Ätzung leicht auszuführen. Eine polierte Kupferplatte bestreiche man mittels eines Pinsels mit geschmolzenem Wachs graviere in letzteres mit einer Stricknadel eine Zeichnung ein und setze die Platte als Anode etwa 20 Minuten der Wirkung eines aus vier Zellen zu entnehmenden Stromes aus. Löst man hierauf das Wachs in Terpentinöl auf, so sieht man die Zeichnung auf der Platte vertieft.

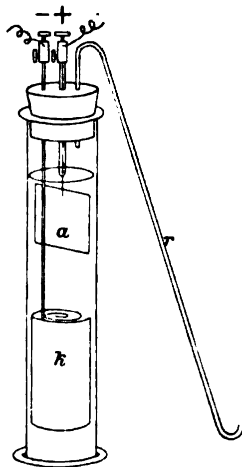


Fig. 6.

Wird die Kupferanode in einem Kupfersulfatbad durch eine solche von Platin ersetzt, so wird an derselben Sauerstoff entbunden nach der Gleichung



$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O,$$

denn die chemische Affinität des Platins reicht zur Bildung eines Sulfates auf diesem Wege nicht aus. Diese Elektrolyse ist selbst zur Darstellung kleiner Mengen von Sauerstoff geeignet, wenn man sich nach LANDOLT des Apparates Fig. 6 bedient. Die Kathode *k* ist ein spiralig gerolltes Kupferblech. Der an dasselbe genietete Ableitungsstreifen

ist mit Compoundmasse isoliert. *a* ist die Platinanode und *r* das Gasableitungsrohr.

Fig. 7 stellt einen Apparat dar, welcher zeigen soll, dass bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure an der Platinkathode *k* Wasserstoff entbunden wird, und an der Kupferanode *a* das SO_4-ion Kupfer in Lösung bringt, obwohl sich sonst das Kupfer in verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht löst. In der That wird infolge der Einwirkung eines Stromes von 5 Akkumulatoren die Flüssig-

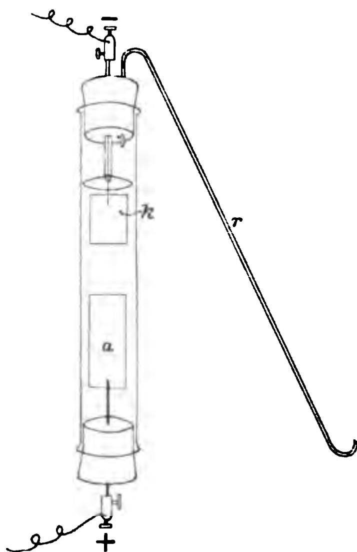


Fig. 7.

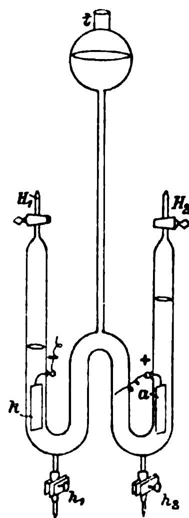


Fig. 8.

keit in der Umgebung der Elektrode *a* schon nach 10 Minuten deutlich blau, und aus dem Rohr *r* lässt sich reiner Wasserstoff aufsammeln.

So werden alle Säuren und Salze primär in Wasserstoff bezw. Metall und den Säurerest zerlegt.

Von dieser Regel scheinen auf den ersten Blick die Sauerstoffsalze der Alkalien eine Ausnahme zu machen. Elektrolysiert man eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumsulfat in dem Apparat Fig. 8 zwischen den Platinelektroden *k* und *a* mittels eines Stromes von 10 Akkumulatoren, so sammeln

sich im Kathodenschenkel 2 Vol. Wasserstoff und im Anodenschenkel 1 Vol. Sauerstoff an, die sich beide nach dem Öffnen der Hähne H_1 und H_2 als solche konstatieren lassen. Gleichzeitig aber hat der Elektrolyt an beiden Elektroden eine Veränderung erlitten. Man leite nach dem Öffnen der Quetschhähne h_1 und h_2 den Inhalt der beiden Schenkel gesondert ab. Die Flüssigkeit aus dem Kathodenschenkel reagiert basisch, die aus dem Anodenschenkel sauer, wie sich beim Hinzufügen von roter bezw. blauer Lackmuslösung ergiebt. Der Versuch lässt sich insofern abändern, dass man die Kathoden- und Anodenseite des Apparates mit besonderen, gleich koncentrierten Kaliumsulfatlösungen füllt, die bereits mit roter bezw. blauer Lackmuslösung gefärbt sind. Noch einfacher gestaltet sich die Versuchsanordnung, wenn man einen Indikator benutzt, der durch einen deutlichen Farbenwechsel Base und Säure zugleich anzeigt. Man bringe in ein HOFMANNsches U-Rohr (s. Fig. 14) eine Kaliumsulfatlösung (15 : 1000), die mittels eines wässrigen Cochenilleauszugs intensiv gerötet ist. Ein Strom von 3 Akkumulatoren genügt zur Elektrolyse und bewirkt, dass im Kathodenschenkel die Flüssigkeit violett, im Anodenschenkel schwach gelblich wird.

Die an den Elektroden stattfindenden Vorgänge der Elektrolyse der Alkalisalze lassen sich benutzen, wenn es sich darum handelt, die Pole einer Stromquelle zu bestimmen. Durch den Pfropfen eines kleinen Standcylinders C (Fig. 9) ist das Glasrohr g gesteckt. In der Röhre r_1 ist ein Zuleitungsdraht angebracht, der mit dem Cylinder R_1 aus Platinblech in Verbindung steht. Der Leitungsdraht der Röhre r_2 führt zu dem Platinblechring R_2. Das Gefäss ist mit der Lösung eines Alkalisalzes (K_2SO_4 oder $NaCl$) gefüllt, in welcher durch einen gehörigen Alkoholzusatz kleinere Mengen von Phenolphtaleïn $C_{20}H_{12}O_2(OH)_2$ gelöst sind. Beim Stromschluss wird die Flüssigkeit an derjenigen Elektrode intensiv rot gefärbt, die an den negativen Pol der zu prüfenden Batterie angeschlossen ist. Denn um diese Elektrode bildet sich freies Alkali, welches mit dem Phenolphtaleïn das rote Alkalisalz desselben erzeugt. Durch

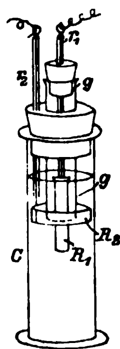


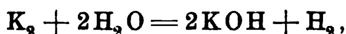
Fig. 9.

Schütteln des Cylinders verschwindet die rote Farbe sofort wieder, weil die an der Anode entstandene Säure jenes Salz unter Abspaltung des Phenolphtaleïns zersetzt. Auf diesen Reaktionen beruht die Benutzung des bekannten Polreagenzpapieres. Dasselbe wird durch Imprägnieren von Fliesspapier mit obigem Lösungsgemisch hergestellt und ist vor dem Gebrauch anzufeuchten. — Noch empfindlicher reagiert das Papier, wenn es mit Stärkekleister (2 : 100) imprägniert wird, welchem 1 Teil Jodkalium und ein wenig Phenolphtaleïn zugefügt sind. Es ist an reiner, staubfreier Luft zu trocknen und in verschlossenen Glasgefässen aufzubewahren. Während sich nach dem Anlegen der Pole der negative Pol wiederum durch die Rötung zu erkennen giebt, färbt sich das Papier unter dem positiven Pol schwarzblau, weil das freiwerdende Jod blaue Jodstärke erzeugt. Mittels dieses Papiers ist man auch imstande, den einen der beiden Pole einer Batterie zu erkennen, wenn der andere, wie es in Telegraphenämtern häufig der Fall ist, zur Erde abgeleitet ist. Man hat nur nötig, das angefeuchtete Papier auf einen mit der Erde in Verbindung stehenden Leiter zu legen und dasselbe mit dem fraglichen Pol zu berühren. Einem grösseren Zuhörerkreise kann man die Wirkungsweise dieses Reagenzes mittels einer mit Platinelektroden versehenen U-Röhre (Fig. 12) erläutern, in welcher man auf das obige, zehnfach verdünnte Gemisch den Strom einwirken lässt. Der Kathodenschenkel der Röhre färbt sich sehr bald schwarz, der Anodenschenkel rot.

Auf Grund des Verhaltens der Oxysalze der Alkalien während der Elektrolyse ihrer Lösungen nahm Berzelius an, dass alle Salze als nähere Bestandteile eine Base und eine Säure (im damaligen Sinne) enthielten, und schrieb somit die Formel des Kaliumsulfates $K_2O . SO_3$. Er meinte ferner, dass sich das basische und das saure Oxyd bei den chemischen Reaktionen der Salze gegeneinander austauschen würden. Die Entwickelung von Wasserstoff und Sauerstoff betrachtete er als eine zweite, besondere Wirkung des Stromes, nämlich der Elektrolyse des Wassers. Die Erscheinung, dass bei der Elektrolyse des Kupfersulfates zwischen Platinelektroden an der Kathode nur Kupfer und kein Wasserstoff auftritt, sollte die Folge einer Reduktion des CuO seitens des dem Wasser

entstammenden Wasserstoffs sein. Diese Ansicht passte zwar zu seinem elektrochemischen System, aber die Chloride mussten dann als Ausnahme angesehen werden, da sie bei der Elektrolyse direkt in Chlor und Metall zerfallen. Unerklärt blieb es ferner, wie bei der Einwirkung eines Haloidsalzes auf ein Sauerstoffsalz nur ein Austausch der Metalle stattfindet, während die Sauerstoffsalze untereinander die Basen wechseln sollten.

Diese Widersprüche wurden später durch DANIELL gehoben. Indem er ausser der die Kaliumsulfatlösung enthaltenden Zersetzungszelle noch ein Wasservoltameter in den Stromkreis einschaltete, wies er nach, dass sich in letzterem genau dieselben Mengen Wasserstoff und Sauerstoff entwickeln wie durch die Elektrolyse des Kaliumsulfates. Es hätte daher, falls die Ansicht von BERZELIUS richtig wäre, durch jene Zersetzungszelle eine grössere Strommenge gehen müssen als durch das Voltameter. Dies ist jedoch nach dem FARADAYschen Gesetz unmöglich. DANIELL gab die einwandsfreie Erklärung der Elektrolyse der Salze. Nach derselben zerlegt der Strom zwischen Platinelektroden, wie jedes Salz, auch das Kaliumsulfat in Metall und Säurerest. Beide aber gehen in diesem Fall mit dem Wasser sekundäre Reaktionen ein; an der Kathode nämlich reagiert das Kalium nach der Gleichung:



$$K_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2,$$

an der Anode das SO_4 nach der Gleichung:



$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O.$$

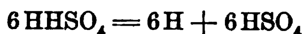
Die Gase sind mithin sekundäre Produkte, und so erklärt es sich auch, warum die Volumina beider Gase denen im Wasservoltameter gleich und den an den Elektroden beobachteten Mengen von Säure und Base äquivalent sind. Dass das Kalium aus Salzlösungen auch direkt abgeschieden werden kann, geht daraus hervor, dass es mit dem Quecksilber, wenn dieses Kathode ist, ein Amalgam bildet, auf welches sich erst längere Zeit nach dem Stromschluss die Einwirkung des Wassers durch die Entwickelung von Wasserstoffbläschen geltend macht.

Nach den Resultaten der Elektrolyse definiert demgemäss

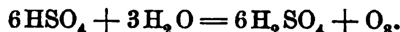
Daniell die Salze einheitlich als Verbindungen eines Metalls oder metallartigen Radikals mit einem Säurerest. Letzterer ist entweder ein Halogen oder eine Gruppe verschiedener Elemente. Da ferner der Wasserstoff nach seinem Verhalten in der Wärme (Leitfähigkeit) und zu den Metallen (Okklusion) selbst als ein Metall anzusehen ist, und die Hydroxylgruppen der Basen den Säureresten entsprechen, so lassen sich auch die Säuren und Basen als Salze auffassen, und unter diesem Gesichtspunkt sagt Hittorf *(Über die Wanderungen der Ionen, 2. Hälfte, S. 124, Ostwalds Klassiker)* ganz allgemein: Elektrolyte sind Salze; sie zerfallen bei der Elektrolyse in dieselben Atome oder Atomgruppen, welche sie bei chemischen Reaktionen untereinander austauschen. Alle anderen Substanzen, mögen sie an sich flüssig oder gelöst sein, sind Nichtleiter. Dies gilt insbesondere von den meisten organischen Verbindungen, von denen nur diejenigen den elektrischen Strom leiten können, welche salzartigen Charakter im Sinne Hittorfs haben.

Das Wasser ist bei der Stromleitung wässriger Lösungen der Elektrolyte primär niemals beteiligt. Überhaupt ist es im absolut reinen Zustand ein Nichtelektrolyt. Der oft gebrauchte Ausdruck, die dem Wasser zugesetzte Schwefelsäure mache im Knallgasvoltameter das Wasser leitend, ist also dahin zu verstehen, dass primär jene Säure in H_2 und SO_4 zerfällt, und sich das SO_4-ion auf Kosten des Wassers unter Abspaltung des Sauerstoffatoms des letzteren zu H_2SO_4 ergänzt. Man dürfte hier somit nur von einer Elektrolyse der Schwefelsäure reden. Wie die Schwefelsäure könnte aber auch eine andere Oxysäure oder auch eine lösliche Base oder auch ein Alkalisalz dem Wasser zugefügt werden, wenn es den Strom leiten soll. Auf den Gehalt an Alkalisalzen ist es zurückzuführen, dass das in der Natur vorkommende Wasser an sich leitet.

Im Anschluss daran möge noch erwähnt werden, dass die Elektrolyse des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers etwas anders verläuft, wenn die Stromdichte höher, und die Säure koncentrierter ist. Kommt auf 5 Vol. Wasser 1 Vol. Schwefelsäure, so ist der Sauerstoff an der Anode reich an Ozon. Dasselbe entsteht nach den Gleichungen:



$$6\,HHSO_4 = 6\,H + 6\,HSO_4$$



und $$6\,HSO_4 + 3\,H_2O = 6\,H_2SO_4 + O_3.$$

Grössere Mengen ozonhaltigen Sauerstoffs können mittels des Apparates Fig. 10 erhalten werden. Der dicht schliessende Kork auf der Mündung eines kleinen Cylinders trägt das Gasentbindungsrohr *r*, das engere Rohr g_1 und das weitere Rohr *R*. Letzteres ist mit einem Kork verschlossen, durch welchen das Rohr g_2 und das kurze, beiderseits offene Röhrchen *h* gesteckt sind. g_1 und g_2 sind Stücke einer Thermometerröhre. An ihren unteren Enden sind mittels Schmelzglases die nur wenig herausragenden Platindrähte *a* und *k* eingeschmolzen, nachdem ihnen vorher je ein dickerer, das Lumen der Röhre ausfüllender Kupferdraht angelötet ist. Wird nun an den Draht in g_1 der positive, an den in g_2 der negative Pol einer Batterie von etwa 5 Akkumulatorenzellen befestigt, so entweicht aus *h* der Wasserstoff, aus *r* der Sauerstoff, und dessen Ozongehalt kann an der sehr bald eintretenden Bläuung einer in dem vorgelegten Kelchglas befindlichen Jodkaliumstärkekleisterlösung nachgewiesen werden. Die Ozonmenge nimmt noch bedeutend zu, wenn dem Elektrolyten Chromtrioxyd zugefügt, und der Apparat in eine Kältemischung gesetzt wird.

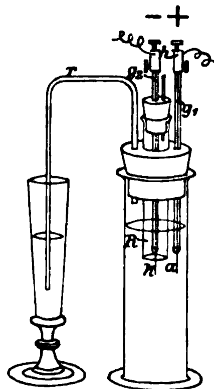


Fig. 10.

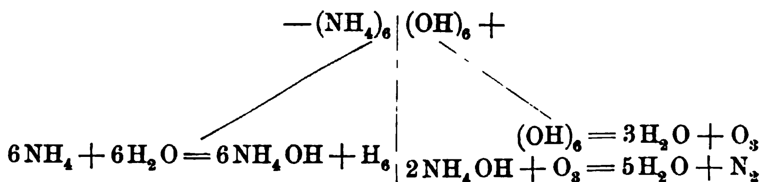
Dass die Ionen auch auf den Elektrolyten selbst einwirken können, liesse sich durch eine grosse Zahl von Beispielen darthun. Die folgenden mögen zeigen, wie mannigfach sich die Resultate der Elektrolyse durch diese sekundären Vorgänge gestalten.

Bei dem bekannten Versuch der Darstellung des Chlorstickstoffs durch Elektrolyse einer Salmiaklösung zwischen einer Quecksilberkathode und einer Platinanode (Heumann, *Anleitung zum Experimentiren, 1893, S. 268)* wirkt das primär an der Anode abgeschiedene Chlor auf nicht zersetzte Salmiakmolekeln nach der Gleichung:



$$NH_4Cl + Cl_6 = NCl_3 + 4HCl.$$

Die Elektrolyse einer Ammoniaklösung ist noch komplicierter. Nach dem Schema

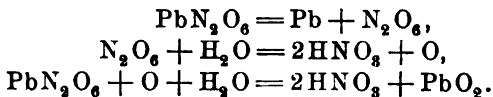


$$-(NH_4)_6 \mid (OH)_6 +$$

$$6NH_4 + 6H_2O = 6NH_4OH + H_6 \mid \begin{array}{l} (OH)_6 = 3H_2O + O_3 \\ 2NH_4OH + O_3 = 5H_2O + N_2 \end{array}$$

bilden sich an der Kathode 6 Vol. Wasserstoff, indem das Radikal NH_4 auf das Wasser ähnlich wirkt wie das Kalium. An der Anode oxydiert der aus $(OH)_6$ entstehende Sauerstoff zwei Ammoniumhydroxydmoleküle zu Stickstoff, und so kommt es, dass die sich abscheidenden Wasserstoff- und Stickstoffvolume wie 3 : 1 verhalten. Der Versuch ist in demselben Apparat auszuführen, der zur Elektrolyse der Chlorwasserstoffsäure dient. Da sich der freiwerdende Stickstoff im Ammoniak ziemlich leicht löst, so wende man als Elektrolyten ein Gemisch von 250 cm³ gesättigter Kochsalzlösung mit 20 cm³ koncentrierter Ammoniaklösung an und lasse den Strom von 6 Akkumulatoren den Apparat eine Stunde lang passieren, ehe man die Hähne der Schenkelröhren schliesst und den Hahn des Steigrohres öffnet.

Der bei der Elektrolyse einer alkalischen Bleilösung an der Anode sekundär gebildete Sauerstoff oxydiert die Bleiverbindung zu Bleisuperoxyd nach den Gleichungen:



$$PbN_2O_6 = Pb + N_2O_6,$$
$$N_2O_6 + H_2O = 2HNO_3 + O,$$
$$PbN_2O_6 + O + H_2O = 2HNO_3 + PbO_2.$$

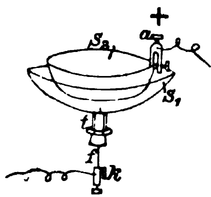
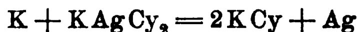


Fig. 11.

Der Versuch lässt sich leicht ausführen. Die Glasschale S_1 (Fig. 11), in deren Tubus *t* der kurze Eisendraht *f* befestigt ist, setze man auf einen Dreifuss, fülle sie mit einer 5procentigen Lösung von Bleinitrat, welcher das gleiche Volumen Normalnatronlauge zugesetzt ist, und senke in dieselbe eine blanke Metallplatte, am besten eine Platinschale S_2, ein. Verbindet man nun *k* mit dem

Kathoden- und *a* mit dem Anodenpol einer Akkumulatorenzelle, so beobachtet man an S_2 schon nach 15 Sekunden 4 bis 5 in den Regenbogenfarben schillernde Ringe von Bleisuperoxyd. Es beruht hierauf die Metallochromie, die eine Verzierung von Gegenständen aus Kupfer oder Messing, die vorher schwach vergoldet sind, bezweckt. Ähnlich wie eine Bleilösung wirkt eine Lösung von 5 g Mangansulfat und 2,5 g Ammoniumsulfat in 100 g Wasser. Der Versuch dauert kaum eine Minute, und die Mangansuperoxydringe sind zahlreicher als die des Bleisuperoxyds. Ersetzt man das Mangansulfat durch Kobaltsulfat, so tritt die von Kobaltoxyd herrührende Ringbildung erst nach 20 Minuten ein.

Die in der Technik so häufig ausgeführte galvanische Versilberung mittels einer Lösung von Kaliumsilbercyanid $KAgCy_2$ vollzieht sich nach Hittorf *(Über die Wanderungen der Ionen, 2. Hälfte, S. 74, Ostwalds Klassiker)* in der Weise, dass als Kation das Kalium K an die Kathode, als Anion das $AgCy_2$ an die Anode wandert, und jenes K sekundär aus $KAgCy_2$ nach der Gleichung



$$K + KAgCy_2 = 2KCy + Ag$$

an der Kathode Silber ausfällt, während das Anion $AgCy_2$ von der Silberanode ein Atom Silber löst und sich mit jenen 2KCy wieder zum komplexen Cyanid ergänzt. Besteht die Anode aus Platin, so wird hier aus dem Anion $AgCy_2$ in der That Cyangas frei, und sie bedeckt sich mit Silbercyanid, welches den Strom bald unterbricht. Auf die sekundäre Fällung des Silbers an der Kathode führt es Hittorf zurück, dass sich das Silber kohärent und gleichförmig abscheidet, ein Umstand, der die wichtige technische Anwendung jenes Elektrolyten bedingt. Denn das primär aus einer Silbernitratlösung gefällte Silber hat die Gestalt krystallinischer, in die Lösung hinabwachsender Dendriten, die sich leicht von der Elektrode abreiben lassen.

Analog dem Kaliumsilbercyanid verhält sich das Kaliumgoldcyanid $KAuCy_2$ bei der galvanischen Vergoldung. Auf der Elektrolyse dieses Goldsalzes beruht auch das jüngst so wichtig gewordene Verfahren der Goldgewinnung nach dem Cyankaliumprocess, welcher in Transvaal im Jahre 1894 Gold

im Werte von 144 Mill. Mark ergab, eine Ausbeute, durch welche jene Republik unter den Gold producierenden Ländern gegenwärtig eine der ersten Stellen einnimmt. Das im Gestein sehr fein verteilte Gold wird bei Gegenwart oxydierender Salze mittels einer verdünnten Cyankaliumlösung nach der Gleichung



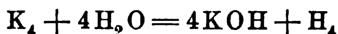
$$4KCy + Au_2 + O + H_2O = 2KAuCy_2 + 2KOH$$

gelöst, und diese Lösung wird zwischen Stahlanoden und Bleikathoden der Elektrolyse unterworfen. An den Anoden entsteht Berliner Blau, das wieder auf Cyankalium verarbeitet wird. Das mit Gold überzogene Kathodenblei gelangt auf den Treibherd, auf welchem nach dem Abtreiben des Bleies das Gold zurückbleibt.



Fig. 12.

Wie verwickelt die sekundären Vorgänge bei der Elektrolyse sein können, zeigt eine mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung des Kaliumferrocyanids K_4FeCy_6 von solcher Verdünnung, dass auf 10 cm^3 gesättigter Lösung noch 200 cm^3 Wasser kommen. Man leite den Strom von 5 Akkumulatoren zwischen Platinelektroden durch jene in einem U-Rohr befindliche Lösung (Fig. 12). Nach etwa 20 Minuten hat sich im Anodenschenkel Berliner Blau $(Fe_2)_2(FeCy_6)_3$ gebildet, während die Flüssigkeit im Kathodenschenkel durch die aufsteigenden Wasserstoffbläschen milchig getrübt erscheint. Nach HITTORF *(l. c. S. 72)* geht nämlich K_4 an die Kathode, wo es sich mit dem Wasser nach der Gleichung



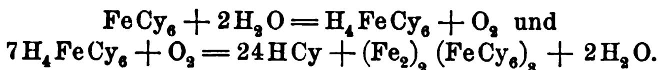
$$K_4 + 4H_2O = 4KOH + H_4$$

umsetzt, und das $FeCy_6$-ion an die Anode. An letzterer würde, wenn der Vorrat von K_4FeCy_6 ausreichte, Kaliumferricyanid K_3FeCy_6 nach der Gleichung



$$3K_4FeCy_6 + FeCy_6 = 4K_3FeCy_6$$

entstehen. Ist aber die Lösung so verdünnt wie die obige, so erfolgen an der Anode die Processe:



$$FeCy_6 + 2H_2O = H_4FeCy_6 + O_2 \text{ und}$$
$$7H_4FeCy_6 + O_2 = 24HCy + (Fe_2)_2(FeCy_6)_3 + 2H_2O.$$

Die Elektrolyse einer koncentrierten Lösung von essigsaurem Natrium CH_3COONa ergiebt an jeder der Elektroden ein brennbares Gas. Als Zersetzungszelle, wie sie A. W. Hofmann in seinen Vorlesungen benutzte, dient ein ungefähr 1 Liter fassender Cylinder *C* (Fig. 13). In demselben steht die Thonzelle *z*, über deren oberen Rand das glockenförmige Glasgefäss *g* (Flasche, deren Boden abgesprengt ist) geschoben ist. Der mit dem angenieteten Zuleitungsstreifen k_1 versehene Kupferblechcylinder *K* ist die Kathode, das an den Draht *a* befestigte Platinblech die Anode. Die Gasableitungsröhre r_1 steht mit einer Wasser enthaltenden Waschflasche F_1, und die Röhre r_2 mit einer gleich grossen Waschflasche F_2 in

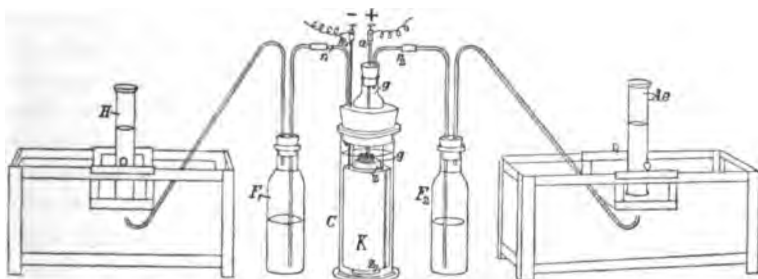
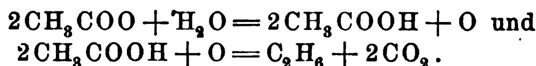


Fig. 13.

Verbindung. Letztere enthält ein gleiches Volumen Ätzbarytlösung. Die erforderlichen Pfropfen müssen selbstverständlich alle gut schliessen. Der Strom von 5 Akkumulatoren reicht zum Versuch aus. Aus r_1 entweicht Wasserstoff, der sich sekundär nach der Gleichung: $2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$ entwickelt. An der Anode erfolgen nach Jahn *(Grundriss der Elektrochemie, 1895, 292)* die Processe



$$2CH_3COO + H_2O = 2CH_3COOH + O \text{ und}$$
$$2CH_3COOH + O = C_2H_6 + 2CO_2.$$

Letztere beiden Gase entweichen aus r_2. CO_2 wird von der Ätzbarytlösung absorbiert, wie der weisse Niederschlag von Baryumkarbonat in der Flasche F_2 beweist. Das Äthan C_2H_6 wird in der vorgelegten pneumatischen Wanne im Cylinder *Ae*

aufgefangen und nimmt nahezu dasselbe Volumen ein als der in der anderen Wanne im Cylinder *H* gesammelte Wasserstoff. Das Deficit an Äthan rührt nach JAHN daher, dass der Sauerstoff die Essigsäure an der Anode teilweise nach der Gleichung



$$CH_3COOH + O_4 = 2CO_2 + 2H_2O$$

oxydiert. An der Leuchtkraft ihrer Flammen lassen sich Wasserstoff und Äthan unterscheiden, deutlicher noch daran, dass das Äthan ruhig, der Wasserstoff dagegen unter schwacher Verpuffung verbrennt. Der Versuch ist auch für die organische Chemie von besonderem Interesse.

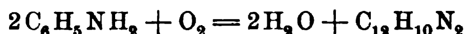
Am Schluss dieses Kapitels sei bemerkt, dass man die sekundären Vorgänge der Elektrolyse zwischen indifferenten Elektroden zur Gewinnung organischer Präparate praktisch auszunutzen sich bemüht. Elektrolysiert man im Apparat Fig. 8 eine Lösung von Sulfocyankalium (1 : 5) mittels eines Stromes von 12 Akkumulatoren, so entweicht an der Kathode Wasserstoff, während an der Anode der Sauerstoff die Sulfocyansäure zu Kanarin, einem gelben, in der Färberei verwendeten Farbstoff, der als Persulfocyan angesehen wird, wahrscheinlich nach der Gleichung



$$6HCNS + O_{11} + H_2O = C_6N_4O_2H_4S_5 + H_2SO_4 + 2HNO_3$$

oxydiert. Das Kanarin scheidet sich bald in gelben Flocken ab, und nach 15 Minuten reicht die Menge desselben zu einem Färbungsversuch aus, für welchen es in Alkali zu lösen ist. — Das Jodoform bildet sich bekanntlich durch die Einwirkung von freiem Jod auf eine mit Alkohol versetzte Natriumkarbonatlösung bei 60—80°. Auf elektrischem Wege entsteht es demnach, wenn aus Kaliumjodid an die Anode Jod geführt wird, welchem hier Gelegenheit geboten werden muss, sekundär auf Alkohol bei Gegenwart von Natriumkarbonat zu reagieren. Als Zelle ist zum Versuch der Apparat Fig. 3 zu benutzen. Man fülle ihn mit einer Lösung, welche auf 100 g Wasser 10 g Natriumkarbonat und 5 g Jodkalium enthält und mit 10 cm³ Alkohol versetzt ist, senke ihn in ein Becherglas mit warmem Wasser und schliesse ihn in den Stromkreis einer

Batterie von 4 Akkumulatoren ein. Schon nach 5 Minuten macht sich im Anodenschenkel der Jodoformgeruch bemerkbar, und nach 20 Minuten ist die Kugel des U-Rohres teilweise mit Jodoformpulver gefüllt. — Eine ausgedehnte Anwendung hat die elektrische Methode namentlich in der Fabrikation solcher organischer Verbindungen gefunden, welche als Zwischenprodukte für die Gewinnung von Anilinfarben nötig sind. Die umzuwandelnden Verbindungen, die als Ausgangspunkt dienen, sind bald zu reducieren, bald zu oxydieren, und sind daher entweder dem Kathoden- oder dem Anodenraum einer elektrolytischen Zelle beizugeben, in welcher je nach den Umständen eine Säure oder ein Alkali der Elektrolyse unterworfen wird. Stromdichte, Koncentration und Temperatur sind in jedem einzelnen Falle besonders zu beachten. So werden Nitroverbindungen in alkalischer Lösung zu Hydrazoverbindungen, in saurer Lösung zu Amidoverbindungen reduciert. Als Beispiel einer oxydierenden Wirkung des galvanischen Stromes sei die Umwandlung des Anilins in **Anilinschwarz** angeführt, die nach der Gleichung



$$2\,C_6H_5NH_2 + O_2 = 2\,H_2O + C_{12}H_{10}N_2$$

erfolgen soll. Zum Versuch mische man 100 g Anilin mit 100 cm^3 reiner Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,119), löse 50 g des beim Erkalten auskrystallisierenden Anilinchlorhydrates in 500 cm^3 Wasser und füge 20 g Kaliumchlorat hinzu. Bringt man nun dieses Lösungsgemisch in eine elektrolytische Zelle, wie sie bei der Demonstration der elektrischen Chlorbleiche beschrieben ist und spannt auf die Anodenplatte ein Stück in verdünnter Sodalösung gekochtes, weisses, wollenes Zeug, so wird letzteres nach etwa 30 Minuten an den Stellen, wo es die Elektrode direkt berührt, unter der Stromwirkung von 4 Akkumulatoren grünschwarz gefärbt.

2. Kapitel.

Das Faradaysche Gesetz.

Die bisher aufgeführten zahlreichen Versuche thun dar, wie mannigfach die Wirkung eines elektrolysierenden Stromes sein kann. Nochmals aber sei betont, dass der Elektrolyt primär stets in zwei Teile geschieden wird, von denen der eine an die Kathode wandernde metallischer Natur, und der andere zur Anode gehende der Rest der Verbindung ist.

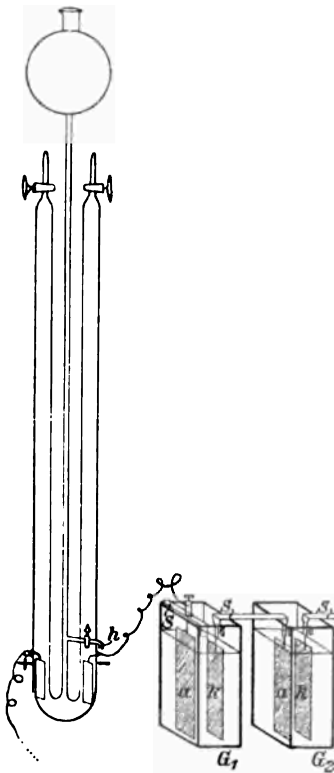


Fig. 14.

Es war nun ein glücklicher Gedanke FARADAYS, den nämlichen Strom durch eine Reihe hintereinander geschalteter Zersetzungszellen, welche Elektrolyte verschiedener Art enthielten, zu schicken. So war es möglich, die von der gleichen Strommenge bewirkten Veränderungen quantitativ in Beziehung zu setzen. Die Resultate ergaben das für die Elektricitätslehre von fundamentaler Wichtigkeit gewordene FARADAYsche Gesetz der festen elektrolytischen Aktion (1833). In der ihm von H. v. HELMHOLTZ gegebenen Fassung lautet dasselbe: die nämliche Strommenge[1]) macht in den verschiedenen Elektrolyten gleich viel Valenzen frei oder führt sie in andere Kombinationen über.

[1]) Nicht zu verwechseln mit Stromenergie.

Um dieses Gesetz für die Kationen abzuleiten, ist folgende Versuchsanordnung zweckmässig. In den Kreis eines von 5 Akkumulatoren gelieferten Stromes schalte man einen Rheostaten, mittels dessen der Strom anfangs abzuschwächen ist, einen HOFMANNschen Wasserzersetzungsapparat und vier prismatische Tröge ein, von denen zwei, nämlich G_1 und G_2, nebst dem HOFMANNschen Apparat in der Fig. 14 dargestellt sind. In jeden der Tröge ragen die Elektrodenbleche *a* und *k* hinab, deren Zuleitungsdrähte mit den Kupferblechstreifen *SS* mittels Klemmschrauben befestigt sind. Die Kathoden bestehen sämtlich aus Platin; sie sind vor dem Versuch mit rauchender Salpetersäure sorgfältig zu reinigen und auf cg genau zu wägen. Als Anodenmetall ist entweder ebenfalls Platin oder das im Elektrolyten enthaltene Metall zu verwenden. Bei der Auswahl der Elektrolyte ist zu berücksichtigen, dass die Metallniederschläge an den Kathoden fest haften müssen und wenigstens während der Dauer des Wägens nicht oxydiert werden dürfen, und dass ferner die Wertigkeit ihrer Atome möglichst verschieden ist. Dementsprechend sind zu empfehlen:

1) eine Kaliumsilbercyanidlösung, erhalten aus 200 g Wasser, 3 g Silbernitrat und 5 g Kaliumcyanid;
2) eine Kupferchlorürlösung, die man durch Auflösen von 3 g des käuflichen, mit Wasser auf dem Filter zu waschenden Salzes in Chlorwasserstoffsäure und Verdünnen auf 200 cm^3 darstellt,
3) eine Kupfersulfatlösung, die aus 100 cm^3 gesättigter Lösung, 100 cm^3 Wasser und 15 cm^3 Salpetersäure besteht,
4) eine Zinntetrachloridlösung, die man erhält, indem man 1 g Stanniol in Chlorwasserstoffsäure löst, die freie Säure nach Hinzufügung einiger Tropfen Brom fast vollständig abdampft und dann 100 cm^3 Wasser und 100 cm^3 gesättigter Ammoniumbioxalatlösung zusetzt.

Nach der etwa 30 Minuten dauernden Elektrolyse sind die Kathodenbleche mit Wasser abzuspülen, mit Alkohol und Äther gut zu trocknen und zu wägen. In Tabelle I sind die Resultate eines Versuchs übersichtlich geordnet.

Tab. I.

Elektrolyt:	I. Verd. Schwefelsäure 1 : 12	II. $KAgCy_2$	III. $CuCl$	IV. $CuSO_4$	V. $SnCl_4$
Elektrodenmaterial	Pt — Pt +	Pt — Ag +	Pt — Cu +	Pt — Cu +	Pt — Pt +
Menge der abgeschiedenen Kationen . .	67 cm³ H = 6,002 mg H	650 mg Ag	380 mg Cu	190 mg Cu	170 mg Sn
Auf 1 mg H kommen	1 mg H	108,2 mg Ag	63,6 mg Cu	31,8 mg Cu	28,3 mg Sn
Atomgewichte .	1	107,6	63,3	63,3	117,8
Fehler in Proc.	—	+ 0,6%	+ 0,4%	+ 0,4%	— 4%

Die Zahlen für die abgeschiedenen Mengen der Kationen ergeben, wenn sie auf einen Gewichtsteil Wasserstoff bezogen werden, in der That nahezu diejenigen Mengen der Metalle, welche einer einzelnen Valenz ihrer Atommenge entsprechen, denn in den Lösungen II und III sind die Silber- bezw. Kupferatome einwertig, in IV sind die Kupferatome zweiwertig, und in V die Zinnatome vierwertig. Das FARADAYsche Gesetz wird somit durch jenen Versuch genügend demonstriert. Weiter liesse sich auch zeigen, dass die Quantitäten der abgeschiedenen Kationen der durchgegangenen Strommenge sowie der Dauer der Stromwirkung proportional sind.

Da nach den genaueren Versuchen von F. und W. KOHLRAUSCH 0,3281 mg Cu durch die Strommenge von 1 Coulomb[1]) aus den Oxydsalzen frei gemacht werden, so würden aus diesen Salzen 31,65 g Cu durch 96465 (rund 96500) Coulomb niedergeschlagen werden. Diese Strommenge bedeutet daher das elektrochemische Äquivalent, d. h. diejenige Anzahl

[1]) Fliesst die Einheit der Strommenge, 1 Coulomb, in jeder Sekunde durch den Querschnitt einer Strombahn, so hat der Strom die Stärke von 1 Ampère. Die Einheit des Potentials, das Volt, ist so bestimmt, dass durch dasselbe pro Sekunde 1 Coulomb durch den Widerstand eines Ohms, nämlich durch einen Quecksilberfaden von 106,3 cm Länge und 1 mm² Querschnitt (bei 0°) getrieben wird, und hierbei ist 1 Coulomb so bemessen, dass 1 Coulomb × 1 Volt, d. h. die Einheit der elektrischen Energie gleich der Arbeit von 10^7 Erg ist. Diese Energieeinheit heisst ein Watt.

Coulomb, welche den auf eine Valenz bezogenen und in g ausgedrückten Anteil der Atomgewichte der Metalle bezw. der Gewichte der Anionengruppen in einer Sekunde abspalten.

Auf der genauen Proportionalität der Strommenge und der abgeschiedenen Mengen der Ionen beruht die Messung der Strommenge in den Voltametern. Durch 1 Coulomb werden im Silbervoltameter 1,1181 mg Silber gefällt und im Knallgasvoltameter 0,174 cm^3 Knallgas (auf 0^0 und 760 mm Barometerdruck reduciert) frei. Werden also in einem Wasserzersetzungsapparat in 3 Minuten 20 cm^3 H und 10 cm^3 O (bezogen auf den Normalzustand) entwikkelt, so beträgt die Knallgasmenge pro Sekunde 0,1667 cm^3, mithin die Strommenge 0,1667 : 0,174 = 0,962 Coulomb.

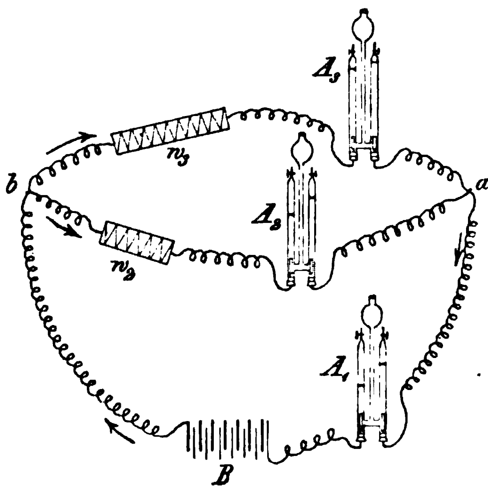


Fig. 15.

Hat man drei nahezu gleiche Wasserzersetzungsapparate A_1, A_2 und A_3, deren Widerstände gleich, z. B. 10 Ohm sind, so kann man in wenigen Minuten die Gesetze der Stromverzweigung experimentell ableiten, wenn man sich des Arrangements Fig. 15 (siehe Grätz, *Die Elektricität und ihre Anwendungen, 1895, S. 127)* bedient. B ist eine Batterie von 12 Akkumulatoren. Der Widerstand w_2 in der Strombahn aA_2w_2b beträgt 100 Ohm, der Widerstand w_3 in der Strombahn aA_3w_3b 460 Ohm. Das Resultat eines Versuchs ergab in A_1 42,5, in A_2 34,5 und in A_3 7,5 cm^3 Knallgas (H + O). Daraus folgt

$$i_1 = i_2 + i_3,$$

wenn i_1 die Strommenge in der Bahn bBA_1a, i_2 diejenige in der Bahn aA_2w_2b, und i_3 diejenige in der Bahn aA_3w_3b bedeutet. Bezeichnet man ferner den gleichen Widerstand der Zersetzungsapparate mit W, so muss die Gleichung

$$i_2 (w_2 + W) = i_3 (w_3 + W)$$

gelten. In der That wird dieselbe durch die Versuchsergebnisse ungefähr bestätigt, denn es ist $i_2 (w_2 + W) = 379,5$ und $i_3 (w_3 + W) = 352,5$. Die Differenz ist dadurch bedingt, dass die Apparate A_1, A_2 und A_3 nicht genau gleich sind.

Aus dem FARADAYschen Gesetz ergiebt sich, dass bei der Einwirkung von 96500 Coulomb auf einen Elektrolyten die Ionen ganz unabhängig von der chemischen Affinität, durch welche sie im unzersetzten Molekül verbunden sind, immer in den einer einzelnen Valenz entsprechenden Quantitäten an die Elektroden wandern, wo sie die betreffenden Wirkungen zur Folge haben. Selbst für sehr schwache Ströme, durch deren Elektricitätsmenge 1 mg Knallgas erst nach 150 Jahren abgeschieden sein würde, hat H. v. HELMHOLTZ das FARADAYsche Gesetz bestätigt.

In seiner zu London am 5. April 1881 gehaltenen FARADAY-Rede legte H. v. HELMHOLTZ den Grund zu einer neuen elektrochemischen Theorie, welche die von dem FARADAYschen Gesetz umfassten Thatsachen erklärt.

Das Wesentlichste derselben besteht in der Annahme, dass jeder Valenzwert eines elementaren oder zusammengesetzten Ions mit der nämlichen Elektricitätsmenge positiver oder negativer Art, die gleichsam wie ein elektrisches Atom sich nicht weiter teilen lässt, geladen ist. Nach dem Stromschluss werden daher in einer elektrolytischen Zelle die mit positiven Ladungen behafteten Kationen von der Kathode, die negativ geladenen Anionen von der Anode angezogen. Liegt nun die Möglichkeit vor, dass die Ionen frei werden, so geschieht dies nicht durch die ganze Masse des Elektrolyten, sondern immer nur an den Elektroden, und zwar dadurch, dass sie durch die den Elektroden seitens des Stromes zugeführten Elektricitätsmengen der entgegengesetzten Art neutralisiert werden. Letzteres hat zur Folge, dass sie den Ionenzustand aufgeben. So ist es der Fall bei der Abscheidung der Schwermetalle an der Kathode. Bringt aber das Anion das Material der Anode in Lösung, d. h. führt es in den Ionenzustand über, so wird die der Valenzmenge jenes Anions äquivalente Menge des Anodenmetalles auf Kosten des Stromes

positiv geladen. Löst z. B. das SO_4-ion an einer Kupferanode 1 Atom Cu auf, so werden hier zwei positive Ladungsmengen verbraucht, und das Kupferatom wird Kupferion. Wenn somit eine Kupfersulfatlösung zwischen Kupferelektroden elektrolysiert wird, bildet der Strom an der Anode durch Ladung der metallischen Kupferatome neue Kationen, und an die Kathode wird dieselbe positive Elektricitätsmenge abgegeben, wobei die Kationen zu metallischen Atomen entionisiert werden. Reagieren ferner die Ionen auf das Wasser, so werden aus den Molekeln des letzteren auf Kosten des elektrolysierenden Stromes Hydroxyl- und Wasserstoffionen gebildet, und zwar an der Kathode negative OH-ionen und an der Anode positive H-ionen. Demnach werden, wenn das Anion SO_4 an einer Platinanode erscheint, aus einer Wassermolekel zwei Wasserstoffatome positiv geladen, und das Sauerstoffatom der Wassermolekel wird frei; und tritt ein Kalium- oder Natriumion an der Kathode auf, so wird hier je ein Hydroxyl OH negativ geladen und übernimmt die Rolle des zu einem Alkaliion gehörigen Anions, während ein Wasserstoffatom an der Kathode entbunden wird.

So hat es H. v. Helmholtz anschaulich gemacht, worin der Vorgang der Elektricitätsleitung durch einen Leiter zweiter Ordnung, der nach Obigem immer eine chemische Verbindung sein muss, besteht. Gleichzeitig hat er aber auch durch die Annahme, dass einer Valenzmenge jedes Ions die gleiche Elektricitätsmenge anhaftet, erklärt, warum die durch gleiche Strommengen hervorgerufenen chemischen Veränderungen immer in äquivalenten Gewichtsverhältnissen erfolgen. Ferner ist es verständlich, wieso isomere Ionen von verschiedener Qualität, z. B. von verschiedener Farbe, sein können, wieso also das Ferroion grün, das Ferriion gelbrot, ferner das MnO_4-ion der Übermangansäure $HMnO_4$ violett, und das MnO_4-ion der Mangansäure H_2MnO_4 grün ist. Die Qualitäten hängen eben von dem Energieinhalt der Ionen ab, und dieser wird wiederum durch die Zahl der Valenzen, also auch durch die Ladungsmengen bedingt. (Näheres s. 5. Kapitel.)

Die einem Wasserstoffion zukommende positive Ladung kann man annähernd berechnen, wenn man bedenkt, dass 1 mg Wasserstoff durch 96,465 Coulomb ausgeschieden wird,

und auf Grund gewisser Thatsachen annimmt, dass diese Wasserstoffmenge $1{,}2 \,.\, 10^{21}$ Atome enthält. Ein Wasserstoffion muss demnach mit $96{,}465 : (1{,}2 \,.\, 10^{21}) = 8 \,.\, 10^{-20}$ Coulomb $= 8 \,.\, 10^{-21}$ absoluten Einheiten geladen sein, und diese Grösse würde allgemein als die absolute Valenzladung angesehen werden müssen.

Unentschieden bleibt freilich noch, wie man sich den Vorgang der Neutralisation der Ionen an den Elektroden des näheren zu denken hat. Hierüber bestehen zwei Ansichten. Entweder wird das Ion nach Abgabe der ihm gehörigen Ladung wirklich elektricitätslos, oder es wird infolge des an der Elektrode stattfindenden Verbrauchs der doppelten Ladungsmenge mit der entgegengesetzten Ladung versehen, um mit einem noch nicht veränderten Ion zu einer Molekel aus zwei entgegengesetzt geladenen Atomen (z. B. H + H —) zusammenzutreten. Die letztere Annahme ist mit der jetzt allgemein anerkannten Einatomigkeit der Metallmolekeln schwer zu vereinigen und führt überhaupt schliesslich dazu, wie schon Berzelius that, elektrische und chemische Energie zu identificieren. Da aber unser Wissen über das Wesen beider Energieformen noch sehr lückenhaft ist, so ist es zu empfehlen, sich der ersteren Hypothese anzuschliessen, die übrigens einfacher ist und bei den obigen Auseinandersetzungen bereits zu Grunde gelegt wurde.

3. Kapitel.

Die Überführungszahlen von Hittorf.

Wenn ein nicht zu starker Strom längere Zeit zwischen vertikal stehenden Kupferelektroden durch eine Kupfersulfatlösung geht, so scheint keine weitere Veränderung einzutreten, als dass das Kupfer mit dem positiven Strom von der Anode zur Kathode wandert, die Anode also so viel an Kupfer verliert, als die Kathode zunimmt. Indessen beobachtet man, wofern man die Elektroden nach dem Stromdurchgang mit einem Galvanometer verbindet, einen Polarisationsstrom,

welcher der Richtung des Primärstromes entgegengesetzt ist. Dieser Polarisationsstrom kann nun nicht, wie es bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure zwischen Platinelektroden der Fall ist, von Gasen herrühren, da solche bei hinreichend schwachem Primärstrom an jenen Kupferelektroden nicht erscheinen. Es muss daher der Primärstrom in der Kupfersulfatlösung selbst noch gewisse Veränderungen bewirkt haben, die den Polarisationsstrom bedingen. Man erkannte bald, dass dieselben darin bestehen, dass die Koncentration der Lösung an der Anode zunimmt und an der Kathode abnimmt, wobei aber der Gesamtgehalt der Lösung an Kupfersulfat konstant bleibt.

In den Jahren 1853—59 hat Hittorf diese an den Elektroden auftretenden Koncentrationsänderungen bei sehr vielen Elektrolyten studiert. Die betreffenden Abhandlungen *„Über die Wanderungen der Jonen"* sind in *No. 21 und 22 von „Ostwalds Klassikern"* gesammelt. Die Resultate seiner mühevollen Untersuchungen haben erst in der Neuzeit die ihnen gebührende Würdigung erfahren.

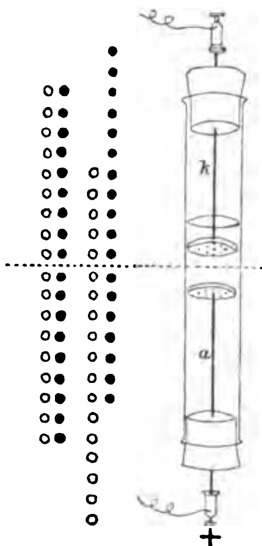


Fig 16.

Die von Hittorf benutzten Zersetzungszellen sind so konstruiert, dass die Elektroden horizontal und übereinander liegen, und sich die Lösung nach der Elektrolyse in einzelne, besonders zu analysierende Schichten unter Vermeidung einer Mischung derselben teilen lässt.

Jene Koncentrationsänderungen können bei der Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung leicht mittels des Apparates Fig. 16 sichtbar gemacht werden. Ein 30 cm langes und 3 cm weites Glasrohr ist an den beiden Enden mit Pfropfen verschlossen, durch welche die dicken Zuleitungsdrähte *a* und *k*, an welche siebartig durchlöcherte Kupferscheiben angenietet sind, befestigt werden. Schliesst man nun die Pole einer aus 5 Akkumu-

latoren bestehenden Batterie an und schaltet in den Stromkreis noch einen Rheostaten ein, um den Strom so weit zu schwächen, dass sich keine Gase entwickeln, so erscheint nach einigen Minuten die um die Kathode *k* befindliche Flüssigkeit fast ganz entfärbt.

In dem umstehenden Schema Fig. 16 sind die Änderungen der Koncentration, wie sie sich aus den Daten der Analyse eines der HITTORFschen Versuche ergeben, dargestellt. Zur deutlicheren Veranschaulichung ist die den Procentzahlen entsprechende Anzahl der Ionen aufgeführt, und zwar sind die Anionen durch die weissen, die Kationen durch die schwarzen Kugeln markiert. Der horizontale Strich scheidet die Kathoden- von der Anodenschicht. Vor der Elektrolyse ist die Lösung gleichmässig, und es mögen in beiden Schichten je 9 Kationen und 9 Anionen vorhanden sein. Nach einer gewissen Zeit der Stromwirkung seien an der Kathode 6 Kupferatome ausgeschieden, und an der Anode ebenso viele Cu-ionen durch die SO_4-ionen gelöst. Während sich aber an der Kathodenseite nur 5 Cu und 5 SO_4 befinden, sieht man an der Anodenseite ausser den 6 ergänzten $CuSO_4$ noch 7 Cu und 7 SO_4. Würde während der Elektrolyse nur eine Wanderung der Anionen erfolgt sein, so hätte man in der Anodenschicht im ganzen $9 + 6 = 15$ $CuSO_4$ und in der Kathodenschicht $9 - 6 = 3$ $CuSO_4$ finden müssen. Wenn andererseits nur die 6 Cu-ionen von der Anoden- nach der Kathodenschicht zu den hier disponibel gewordenen 6 SO_4 gewandert wären, so wären in beiden Schichten wieder je 9 Cu und 9 SO_4 vorhanden gewesen, wie vor der Elektrolyse. Thatsächlich aber befinden sich 5 Cu und 5 SO_4 an der Kathode und $7 + 6$ Cu und $7 + 6$ SO_4 an der Anode. Also sind gleichzeitig beide Arten der Ionen, die Cu nach der Kathode und die SO_4 nach der Anode transportiert, und zwar 2 Cu von unten nach oben, und 4 SO_4 von oben nach unten. Auf je 6 an der Kathode frei werdende Kupferatome kommen mithin 2 Cu-ionen, die nach oben befördert werden, während die oben noch disponiblen 4 SO_4-ionen nach unten gehen, so dass unten im ganzen 6 SO_4-ionen auftreten, die hier auf Kosten der Anode mit Cu-ionen versehen werden. Es lässt sich also annehmen, dass von 6 Wegstrecken in der nämlichen Zeit ein

Cu-ion um je 2, und ein SO_4-ion um je 4 fortschreitet. Die Quotienten $^2/_6 = 0,33$ und $^4/_6 = 0,66$ nennt HITTORF die Überführungszahlen für die Kation Cu bezw. Anion SO_4. Sie stellen die auf je ein ausgeschiedenes Kupferatom übergeführten Mengen beider Ionen dar oder sind auch als die von einem Ion zurückgelegte, durch die Summe der Wege beider Ionen dividierte Wegstrecke anzusehen.

Bezeichnet man allgemein mit n die Überführungszahl des Anions, so ist die des Kations 1 — n. Das Verhältnis (1 — n) : n aber muss offenbar das Verhältnis der Geschwindigkeiten u und v angeben, mit denen sich unter dem Einfluss der an den Elektroden erzeugten Potentialdifferenz die Kationen bezw. Anionen bewegen. Es gilt somit die Gleichung:

$$\frac{1 - n}{n} = \frac{u}{v}.$$

Das Verhältnis u/v hat sich nach den HITTORFschen Versuchen von der an den Elektroden herrschenden Potentialdifferenz und innerhalb gewisser Grenzen der Koncentration der Lösungen auch von dieser unabhängig erwiesen. Der Einfluss der Temperatur zeigte sich unerheblich, wenn bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet wird. Bei gesteigerter Temperatur dagegen verschwindet der Unterschied von u und v mehr und mehr.

---

4. Kapitel.

Das Gesetz von Kohlrausch.

In seinen Abhandlungen über die Wanderungen der Ionen hatte HITTORF wiederholt darauf hingewiesen, dass die Bestimmung der specifischen Leitfähigkeit der Elektrolyte d. h. des reciproken Wertes des Widerstandes derselben, weitere Aufschlüsse über das Wesen der Elektrolyse ergeben müsste. Da aber beim Durchgang des Stromes durch einen Elektrolyten meistens Gase auftreten, und durch diese eine elektromotorische Gegenkraft erregt wird (s. III. Abschnitt Polarisation), deren Grösse Schwankungen unterworfen ist, so fehlte es lange Zeit an einer brauchbaren Methode zur Messung des Widerstandes der

Lösungen. Erst 1880 ist eine solche von F. KOHLRAUSCH gefunden worden. Sein Verfahren ist im Princip dasselbe, nach welchem die Widerstände von Drähten mittels der WHEATSTONEschen Anordnung bestimmt werden. Doch wird die Wirkung der Polarisation durch Benutzung eines von einem Induktionsapparat gelieferten Wechselstromes eliminiert, und im Brückendraht statt eines Galvanometers ein Telephon als Indikator angewendet. In der Zelle befindet sich die zu prüfende Lösung zwischen platinierten Platinelektroden.

Durch Fig. 17 wird diese Messmethode schematisch erläutert. *G* ist eine Akkumulatorzelle, welche den Induktionsapparat *J* betreibt. *ABCD* ist das Parallelogramm der Stromverzweigung. *a*, *b* und *c* sind Stöpselrheostaten nach SIEMENS. Die Widerstände in *a* und *b* bleiben unverändert, sie mögen sich verhalten wie 1 : 100. *Z* ist die mit dem zu prüfenden Elektrolyten gefüllte Zersetzungszelle. Verändert man nun den Widerstand *c* so lange, bis das in der Brücke *CD* befindliche Telephon *T* schweigt, so ist der Widerstand in *Z* das Hundertfache von dem in *c*.

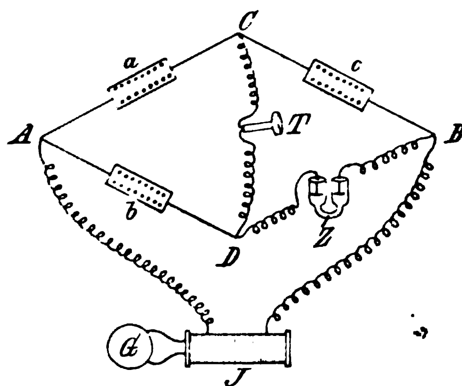


Fig. 17.

Aus dem häufig auf Quecksilbereinheiten (1 Quecksilbereinheit = 0,94 Ohm) bezogenen Widerstand der Flüssigkeit wird unter Berücksichtigung der Dimensionen der Zelle der specifische Widerstand s, d. h. die Anzahl der Widerstandseinheiten eines Flüssigkeitsfadens von 1 m Länge und 1 mm² Querschnitt verglichen mit einem gleich grossen Quecksilberfaden, und aus s die specifische Leitfähigkeit L = 1/s gefunden.

Die Leitfähigkeit elektrolytischer Lösungen ist weit geringer als die der Metalle. Die folgende Tabelle II ist nach den Messungen von KOHLRAUSCH und GROTRIAN zusammen-

gestellt. Unter 1 ist der in Wasser gelöste Elektrolyt, unter 2 der Procentgehalt p der Lösung, unter 3 der Widerstand r eines Kubikcentimeters der Lösung bei 18⁰ in Ohm, unter 4 die Leitfähigkeit l bei 18⁰, auf Quecksilber = 10 000 000 bezogen, und unter 5 die Zunahme △ l derselben pro Temperaturgrad in Procenten von l.

Tab. II.

1	2	3	4	5
Elektrolyt	p	r	l	△ l
H_2SO_4	5	4,8	195	1,21
"	30	1,4	691	1,62
HCl	5	2,5	369	1,59
"	10	1,6	590	1,57
"	20	1,3	713	1,55
"	30	1,5	620	1,53
NaCl	5	15,0	63	2,20
"	10	8,3	113	2,10
"	15	6,1	153	2,10
"	25	4,7	200	2,30
NaOH	17	2,9	326	—
$CuSO_4$	5	53,3	18	2,20
"	10	31,4	30	2,20
Quecksilber . .		0,0000943	10 000 000	
Kupfer		0,0000017	550 000 000	

Da nun ferner im Hinblick auf das Faradaysche Gesetz anzunehmen war, dass ein die Leitfähigkeit der verschiedenen Elektrolyte beherrschendes Gesetz sich nicht ableiten liesse, so lange die Koncentrationen der Lösungen nur in Procenten bestimmt würden, so bezog Kohlrausch die Werte von L auf äquimolekulare Lösungen. Es ergab sich so die molekulare Leitfähigkeit λ. Ein Beispiel wird diesen Begriff verständlicher machen. Für eine Kaliumchloridlösung, welche auf 100 cm^3 5 g des Salzes enthält, sei bei 0⁰ s = 160256 Quecksilbereinheiten ermittelt. Dann ist $L = 62{,}4 . 10^{-7}$. Da nun 5 g Kaliumchlorid in 100 cm^3 der Lösung enthalten sind, so wäre bei gleicher Koncentration 1 g-Molekel KCl, nämlich 74,5 g, in 1490 cm^3 gelöst. Aus dem Werte für L folgt nun, dass die Leitfähigkeit von 1 cm^3 jener Lösung $62{,}4 . 10^{-8}$, und also $\lambda = 62{,}4 . 1490 . 10^{-8} = 93$ ist. Befänden sich also in der

Zelle 1490 cm^3 jener Lösung zwischen zwei Elektroden, die 1490 cm^2 gross und 1 cm voneinander entfernt sind, so würde sich als Widerstand $^1/_{93}$ Quecksilbereinheit ergeben. Man schreibt für die molekulare Leitfähigkeit einer Kaliumchloridlösung, die in 1,49 Litern 1 g-Molekel Salz enthält, $\lambda_{1,49} = 93$. Bedeutet allgemein V die Anzahl Liter, in welchen 1 g-Molekel des Elektrolyten vorhanden ist, so ist

$$\lambda_V = L . V . 10^7 .$$

Nach den Untersuchungen von KOHLRAUSCH haben sich nun für Kaliumchloridlösungen verschiedener Koncentration bei 18° ergeben:

Tab. III.

74,5 g KCl auf:	s	L	λ
0,33 Liter	$0{,}00399 . 10^7$	$250{,}000 . 10^{-7}$	82,7
1 „	$0{,}01088 . 10^7$	$91{,}900 . 10^{-7}$	91,9
2 „	$0{,}02087 . 10^7$	$47{,}900 . 10^{-7}$	95,8
10 „	$0{,}09360 . 10^7$	$10{,}500 . 10^{-7}$	104,7
100 „	$0{,}87184 . 10^7$	$1{,}150 . 10^{-7}$	114,7
1000 „	$8{,}38223 . 10^7$	$0{,}119 . 10^{-7}$	119,8

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass die specifische Leitfähigkeit eines Elektrolyten mit Abnahme der Koncentration abnimmt, aber nicht so schnell als diese, denn z. B. L_{10} ist grösser als der zehnte Teil von L_1. Ergänzt man daher den 10. Teil eines Flüssigkeitsfadens durch Hinzufügung von reinem Wasser auf die ganze Länge des Fadens, so wird die Leitfähigkeit nach der Verdünnung nicht ganz auf ein Zehntel, sondern etwa nur auf 0,11 des vorherigen Wertes vermindert. Obwohl also im zweiten Fall nur der 10. Teil der Salzmenge vorhanden ist als zuvor, ist infolge der weiteren Verdünnung jenes Zehntel des Salzes doch derartig verändert worden, dass es den Strom besser leitet, als man erwarten sollte, oder es hat sich, im Sinne der im 5. Kapitel zu erörternden Theorie von ARRHENIUS, die relative Zahl der aktiven Molekeln vermehrt. Dieselbe Erscheinung kommt für die sämtlichen obigen Werte von λ zum Ausdruck. Aus diesen ergiebt sich

also der Satz: **Die molekulare Leitfähigkeit eines Elektrolyten wächst mit der Verdünnung und erreicht bei einer bestimmten Grenze das Maximum** λ_{∞}. Nach der Valenzregel von Ostwald kann man diesen Wert aus den experimentellen Daten berechnen. Für Kaliumchlorid beträgt er 140.

Indem ferner Kohlrausch die Differenzen der bei starken Verdünnungen gefundenen Werte von λ einerseits für zwei Elektrolyte mit einem gemeinsamen Anion und verschiedenen Kationen, andererseits für zwei Elektrolyte mit einem anderen gemeinsamen Anion und denselben verschiedenen Kationen berechnete, fand er diese Werte, wie ein unten folgendes Beispiel ergeben wird, nahezu konstant. Er schloss daraus, dass **der Wert** λ_{∞} **eines Elektrolyten sich additiv aus zwei Konstanten zusammensetze, die nichts anderes bedeuten können, als die Wanderungsgeschwindigkeiten u und v der Ionen.** Unter dieser Voraussetzung stellte er die Gleichung auf

$$\lambda_{\infty} = u + v.$$

Die Berechnung der Grössen u und v ist aber nunmehr leicht ausführbar, da $u:v = 1 - n:n$ ist, wo n die Hittorfsche Überführungszahl des Anions bedeutet. Für Kaliumchlorid z. B. ist bei 25° $\lambda_{\infty} = u + v = 140$, $u:v = 0{,}491:0{,}509$, folglich $u_K = 68{,}6$ und $v_{Cl} = 71{,}4$.

In der Tabelle IV sind unter I einige Elektrolyte, unter II die Hittorfschen Zahlen $1 - n$, unter III die neuesten, bei 25° ermittelten Werte λ_{∞} (nach *Ostwalds Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. 2, T. I, S. 675)* und unter IV und V die nach obigem Beispiel berechneten Werte von u und v verzeichnet.

Tab. IV.

I Elektrolyt	II $1 - n$	III λ_{∞} bei 25°	IV u bei 25°	V v bei 25°
KCl	0,491	140,0	68,6	71,4
KNO_3	0,503	135,7	68,3	67,4
$NaCl$	0,380	120,0	45,6	74,4
$NaNO_3$	0,387	113,7	44,0	69,7
$AgClO_3$	0,499	117,2	58,5	58,7
$AgNO_3$	0,477	124,2	59,2	65,0

Diese Zahlen lassen erkennen, dass $\lambda_{KCl} - \lambda_{NaCl} = 140 - 120 = 20$, und $\lambda_{KNO_3} - \lambda_{NaNO_3} = 135,7 - 113,7 = 22$ ist. Die Differenzen stimmen also nahezu überein. Soll nun jene Annahme von KOHLRAUSCH richtig sein, also die Formel $\lambda_\infty = u + v$ allgemeine Gültigkeit haben, so muss das für einen Elektrolyten empirisch ermittelte λ_∞ übereinstimmen mit der Summe der Mittelwerte von u und v, welche aus den empirischen Daten von n und λ_∞ anderer Elektrolyte berechnet sind. Für den Elektrolyten KNO_3 ist $v_{NO_3} = 67,4$, für $AgClO_3$ ist $u_{Ag} = 58,5$, es ist also $u_{Ag} + v_{NO_3} = 129,9$, und in der That ist das gefundene $\lambda_{AgNO_3} = 124,2$ nahezu gleich diesem theoretischen Wert. Jene Formel $\lambda_\infty = u + v$ ist somit der Ausdruck eines Gesetzes, welches das Gesetz der unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen genannt wird.

Als Mittelwerte bei 18° fand KOHLRAUSCH *(Wied. Ann. 50, S. 385, 1893)*:

für K	u =	60,	für Cl	v =	62,
„ Na	„ =	40,	„ NO_3	„ =	58,
„ Ag	„ =	52,	„ ClO_3	„ =	52,
„ H	„ =	290,	„ OH	„ =	165.

Sehr gut fügen sich dem KOHLRAUSCHschen Gesetz schon bei mittleren Koncentrationen die aus zwei einwertigen Ionen bestehenden Neutralsalze, sowie einige starke einsäurige Basen und einbasische Säuren. Für die Elektrolyte mit mehrwertigen Ionen erwies sich die experimentell gefundene molekulare Leitfähigkeit selbst bei starken Verdünnungen kleiner, als jenem Gesetz entspricht, und OSTWALD stellte daher die allgemeinere Formel

$$\lambda = \alpha (u + v)$$

auf, in welcher α den Wert eines echten Bruches hat. Immerhin zeigte sich an dem (freilich noch sehr dürftigen) Beobachtungsmaterial, dass diese Abweichungen um so geringer werden, je verdünnter die bei der Messung verwendeten Lösungen sind, und dass sich α bei unendlich grosser Verdünnung schliesslich der Einheit nähert. Nun darf aber der Verdünnungsgrad für die Praxis der Messung eine gewisse

Grenze nicht überschreiten. In solchen Fällen hat man den Wert von u mit Hülfe des Wertes von λ_{∞}, wie er sich aus dem Chlorid oder Nitrat des betreffenden Kations sicher feststellen lässt, und den Wert v auf Grund des aus einem Kalium- oder Natriumsalz des fraglichen Anions leicht bestimmbaren Wertes von λ_{∞} zu ermitteln.

Aus der Tabelle II geht hervor, dass λ mit der Temperatur zunehmen muss. Da für eine $^1/_{50}$-Normallösung von Kaliumchlorid bei 18^0 $\lambda = 112,2$ und bei 25^0 $\lambda = 129,7$ gefunden wurde, so ergiebt sich für diese Lösung nach der von Kohlrausch aufgestellten Gleichung

$$\lambda_{25^0} = \lambda_{18^0} [1 + \beta (t - 18)]$$

der Temperaturkoëfficient $\beta = 0,022282$. In den meisten Fällen wächst λ für sehr verdünnte Lösungen bei Zunahme der Temperatur um 1^0 um $2,5\,^0/_0$.

Näheres über die Beziehung der Geschwindigkeiten der Ionen zur chemischen Konstitution derselben findet man in dem *Lehrbuch der allgemeinen Chemie von Ostwald, 2. Bd., I. T., 1893.*

Zum Zweck der weiteren Demonstration des Kohlrausch-schen Gesetzes mögen zwei Versuche angeführt werden, welche zwar nicht ganz einwurfsfrei sind, wohl aber das Obige einigermassen veranschaulichen. Als Zersetzungszelle für den ersten Versuch verwende man ein mit Platinelektroden versehenes U-Rohr (Fig. 12) und leite einen Strom unter Einschaltung eines weniger empfindlichen, mit vertikaler Nadel versehenen Galvanoskops durch die äquimolekularen Lösungen zweier Natriumsalze, deren Anionen möglichst verschiedene Geschwindigkeiten haben, und zwar zunächst durch eine Lösung von Natriumacetat 84 : 100 ($v_{C_2H_3O_2} = 38,4$), hierauf unter Benutzung des nämlichen U-Rohres durch eine Lösung von Kochsalz 36 : 100 ($v_{Cl} = 62$). Im letzteren Fall zeigt die Nadel einen ungefähr dreimal so grossen Ausschlag, was wesentlich durch die grössere Wanderungsgeschwindigkeit des Chlorions gegenüber derjenigen des Anions $C_2H_3O_2$ bedingt ist.

Durch den zweiten Versuch lässt sich das Verhältnis der Ionengeschwindigkeiten objektiv darstellen. Fig. 18 zeigt im Princip die Anordnung von Lodge *(Rep. of the Brit. Assoc.*

1887, S. 389), dessen zahlreichen Versuchen zur direkten Ermittelung der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen der folgende mit einigen Abänderungen nachgebildet ist. Ein 8 mm weites, 40 cm langes Glasrohr *r* wird mittels eines Diamanten mit einer Centimeterteilung versehen und 1,5 cm vor jedem Ende rechtwinklig umgebogen. Ferner erhitze man über einem Wasserbad 140 g Wasser mit 10 g reiner Gelatine, bis sich letztere eben gelöst hat, und füge 7 g Kochsalz und einige Tropfen der roten, schwach alkalischen Phenolphtaleïnlösung hinzu, so dass die Flüssigkeit deutlich rosarot gefärbt ist. Letztere wird warm durch Fliesspapier filtriert und in die Röhre *r* gegossen, worin sie bald erstarrt. Hierauf wird

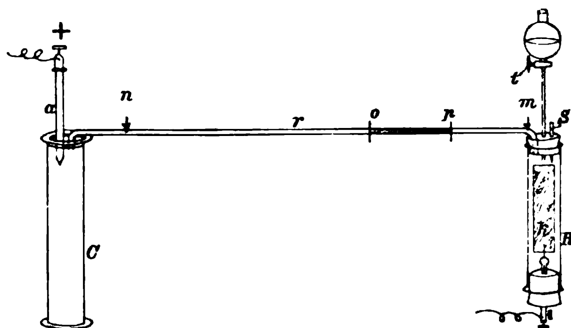


Fig. 18.

das eine Ende der Röhre *r* durch die eine Durchbohrung eines Pfropfens gesteckt, dessen beide andere Durchbohrungen den Hahntrichter *t* und das massive Glasstäbchen *s* tragen. Dieser Pfropfen schliesst das obere Ende der Röhre *R*. Im unteren Ende derselben ist mittels eines Pfropfens das zur Kathode bestimmte Platinblech *k* befestigt. Mit Hülfe des Trichters *t* und des Stäbchens *s* gelingt es leicht, die Röhre *R* unter gänzlicher Verdrängung der Luft mit einer Lösung von Kupferchlorid 1 : 10 zu füllen und luftdicht abzuschliessen. Ohne diese Massregel würde die Gelatine unter der Einwirkung des Stromes aus *r* teilweise herausgedrängt werden. Das andere Ende der Röhre *r* wird in einen mit verdünnter Salzsäure gefüllten Cylinder *C*, in welchem sich die aus Gaskohle bestehende Anode *a* befindet, eingesenkt. Die ganze

Anordnung hat nun den Zweck, zu zeigen, dass während des Stromdurchgangs der Wasserstoff von *C* aus, und das Chlor von *R* aus in der Röhre *r* vordringt, was sich durch die Entfärbung der Gelatine zu erkennen giebt. Indessen muss man, bevor man die Pole anlegt, den Apparat mindestens 25 Stunden sich selbst überlassen. Denn schon der Vorgang der Diffusion der beiden Flüssigkeiten in die Gelatine bewirkt, dass sich letztere von den Enden her entfärbt, und zwar wird das Alkali der Gelatine durch die Salzsäure direkt neutralisiert, während es auf das vordringende Kupferchlorid nach der Gleichung $CuCl_2 + 2 NaOH = CuO_2H_2 + 2 NaCl$ reagiert, so dass anstatt der Rotfärbung die schwach blaue Trübung des Kupferhydroxyds auftritt. Nun rückt bei 20°

in der Zeit von	1 Stunde,	4 Stunden,	25 Stunden,	36 Stunden
die Salzsäure um	1 cm,	2 cm,	5 cm,	6 cm,
die Kupferchloridlösung um	0,5 cm,	1,0 cm,	2,5 cm,	3,0 cm

vor. Es entspricht dieser Vorgang dem Gesetz von Stefan: $h = a\sqrt{t}$, wenn h den Weg, um welchen die diffundierende Flüssigkeit vorrückt, a eine Konstante und t die Stundenzahl bedeutet. Für die verdünnte Salzsäure würde $a = 1$, für die Kupferchloridlösung $a = 1/2$ sein. Nach 25 Stunden, nach welcher Zeit noch die Strecke *mn* rot ist, schliesse man an die Elektroden 10 Akkumulatoren an. Die Entfärbung schreitet jetzt ungleich schneller vor. Während an a und k die Chlor- bezw. Kupferionen entionisiert werden und so dem Strom den Durchgang durch den Apparat ermöglichen, wandern unter Entfärbung der Gelatine von a nach k die Wasserstoffionen der Chlorwasserstoffsäure und von k nach a die Chlorionen des Kupferchlorids, und zwar in je 2 Stunden erstere um 3 cm, letztere um 0,5 cm. Nach 10 Stunden ist nur noch die Strecke *op* rot gefärbt. Von der Anode her nahm also in dieser Zeit die Entfärbung um 18,8 cm, von der Kathode her um 3,7 cm zu, und zwar erscheint die Strecke *mp* nicht bläulich getrübt, sondern ebenso farblos wie die Strecke *no*. Zwischen den Teilstrichen 31 und 32 würde die rote Zone schliesslich ganz verschwinden. Die durch den Strom herbeigeführte Entfärbung beruht dar-

auf, dass die von der Anode kommenden H-ionen mit dem Hydroxyl der in der Gelatine vorhandenen Base Wasser bilden, und sich die überschüssigen Natriumatome mit den vom Kathodenende anrückenden Cl-ionen zu neutralem Salz verbinden. Somit wird in dem Masse, als die Ionen wandern, beiderseits das Alkali dem Phenolphtaleïn entzogen, und infolgedessen die Gelatine entfärbt. Subtrahiert man von 18,8 und 3,7 cm die Strecken 0,9 bezw. 0,4 cm, um welche die Entfärbung während der Dauer des Stromdurchgangs durch die Diffusion allein zugenommen hätte, so restieren die Strecken 17,9 und 3,3 cm. Diese aber geben das Verhältnis der Geschwindigkeiten an, in denen die Ionen H und Cl durch die Einwirkung des Stromes wandern. Der Versuch lehrt also, dass das H-ion ungefähr fünfmal so schnell nach der Kathode vorrückt als das Cl-ion nach der Anode. Dass nun in wässrigen Lösungen der Befund derselbe ist als in der steifen Gelatine, ist nach GRAHAMS Untersuchungen sicher anzunehmen, nach denen die Diffusion eines Salzes in einer Gallertmasse mit kaum geringerer Geschwindigkeit erfolgt als in reinem Wasser.

Würde man die Potentialdifferenz, welche an den Enden der Röhre *r* herrscht, messen, so würde man die Wanderungsgeschwindigkeiten beider Ionen in absoluten Einheiten d. h. in cm/sec. pro Volt/cm bestimmen können. Nach BUDDE und KOHLRAUSCH ergeben sich diese absoluten Werte U und V durch Multiplikation der relativen Grössen u und v mit dem Faktor $110 . 10^{-7}$, so dass man bei 18^0 $U_H = 0{,}00352$ und $V_{Cl} = 0{,}00069$ cm findet, d. h. die Ionen wandern in 1 Sekunde 0,00352 bezw. 0,00069 cm, falls die Potentialdifferenz an den Enden der 40 cm langen Röhre *r* genau 40 Volt beträgt. Ferner ist nach KOHLRAUSCH *(Wied. Ann., Bd. 50, S. 403)* in sehr verdünnten Lösungen

$U_K = 0{,}00066$ cm	$V_{NO_3} = 0{,}00063$ cm,
$U_{Na} = 0{,}00045$ „	$V_{OH} = 0{,}00181$ „
$U_{Ag} = 0{,}00057$ „	

Für mehrwertige Ionen lassen sich bis jetzt die Wanderungsgeschwindigkeiten nicht mit genügender Sicherheit angeben.

5. Kapitel.

Die Dissociationstheorie von Arrhenius.

Für die Erscheinungen der Leitfähigkeit der Elektrolyte, welche OSTWALD durch die allgemeine Formel $\lambda = \alpha (u + v)$ zusammenfasst, hat SWANTE ARRHENIUS in Stockholm im Jahre 1887 durch seine Theorie der elektrolytischen Dissociation der Ionen eine annehmbare Erklärung gegeben. Da nämlich nach dem Gesetz von KOHLRAUSCH die Ionen unter dem Einfluss des galvanischen Stromes mit einer ihrer chemischen Natur eigentümlichen Geschwindigkeit wandern, und es also gleichgültig sein muss, welches Anion einem bestimmten Kation angehört, so behauptete ARRHENIUS, dass die Molekeln der Elektrolyte in der wässrigen Lösung bereits in ihre beiden, mit den betreffenden elektrischen Ladungen behafteten Ionen dissociiert sind, also der Elektrolyse nicht erst eine Spaltung der Molekeln durch den elektrischen Strom voranzugehen braucht. Während sich ferner die Ionen sonst regellos zwischen den Wassermolekeln hin und her bewegen und dabei bald an ein entgegengesetztes Ion herantreten, bald wieder von ihm weichen, schlagen sie nach ARRHENIUS, falls zwischen den eingesenkten Elektroden eine Potentialdifferenz besteht, bestimmte Bahnen ein, das Kation nach der Kathode, das Anion nach der Anode, und beschleunigen ihre Bewegungen. Die erste Arbeit, welche der elektrolysierende Strom auszuführen hat, besteht also darin, dass er die Reibungswiderstände, welche die Ionen an den ihnen im Wege stehenden Wassermolekeln erfahren, überwinden muss. Diese Widerstände sind nach der Natur der Ionen verschieden gross, und je grösser sie sind, um so geringer ist die Beweglichkeit der Ionen, also auch deren Wanderungsgeschwindigkeit. Nach KOHLRAUSCH *(Wied. Ann., Bd. 50, S. 407)* sind jene elektrolytischen Reibungen sehr beträchtlich. Damit 1 g-Ion in verdünnter Lösung mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec fortbewegt wird, bedarf es, wenn A das Äquivalentgewicht des Ions ist, einer Zugkraft von 984000/(A.U) bezw. 984000/(A.V) kg-Gew. Für 39,1 g

Kalium in verdünnter Lösung werden also gefordert 984000/(39,1 . 0,00066) = 38 . 10^6 kg-Gew. Diese zum Transport der Ionen verbrauchte, sehr bedeutende Arbeit, die einen wesentlichen Teil der zugefügten Stromenergie ausmacht, geht in Joule-Wärme über, ebenso wie in einem metallischen Leiter je nach dem specifischen Widerstand desselben ein Teil der Stromenergie in Wärme verwandelt wird.

An den Elektroden aber hat der Strom, falls er dauernd den Elektrolyten passieren soll, eine zweite Arbeit zu leisten, sei es, dass er die angezogenen Ionen neutralisiert. indem er die ihnen mit einer gewissen Intensität anhaftende Ladungsmenge entzieht, sei es, dass er aus dem Material der Elektroden oder des Wassers neue Ionen bildet, und zwar für die ankommenden Kationen neue Anionen, für die ankommenden Anionen neue Kationen.

Demgemäss ist die Stromleitung einer elektrolytischen Lösung durch das Vorhandensein freier Ionen bedingt, während etwa anwesende, noch nicht dissociierte Molekeln sich an der Leitung überhaupt nicht beteiligen. Jener Faktor α giebt an, welcher Bruchteil des theoretischen Wertes λ_∞ der gefundene Wert λ ist. Nach der Dissociationstheorie erhält aber α eine bestimmtere Bedeutung. Wenn nur die freien Ionen die Stromleitung ermöglichen, so bezeichnet α denjenigen Bruchteil der Molekeln des Elektrolyten, welche die Dissociation erlitten haben, und heisst daher der Dissociationskoëfficient. Sind z. B. in 1 Liter Wasser 100 g-Molekeln des Elektrolyten gelöst, und sind 80 g-Molekeln dissociiert, so ist $\alpha = 0,80$. Die merkwürdige Thatsache nun, dass bei zunehmender Verdünnung die Grösse λ wächst, d. h. die auf die gleiche Gewichtsmenge des Elektrolyten bezogene Leitfähigkeit zunimmt, erklärt sich nach Arrhenius daraus, dass bei fortgesetztem Zusatz des Lösungsmittels eine weitere Dissociation der Molekeln, mithin eine Vermehrung der die Elektricität transportierenden Ionen erfolgt, oder dass, wie Arrhenius sich ausdrückt, eine grössere Anzahl der Molekeln aktiv wird. Sind schliesslich von einer bestimmten Verdünnung an alle Molekeln dissociiert, so hat die Leitfähigkeit, die nunmehr als λ_∞ bezeichnet wird, ihr Maximum erreicht. Für diesen Fall ist

$\alpha = 1$. Aus den Gleichungen $\lambda = \alpha(u + v)$ und $\lambda_\infty = u + v$ berechnet sich

$$\alpha = \lambda/\lambda_\infty.$$

Der Dissociationstheorie gemäss leiten die flüssigen, chemisch reinen Elektrolyte, wie kondensierter Chlorwasserstoff, 100procentige Schwefelsäure u. s. w., den Strom nicht, weil ihre Molekeln nicht dissociiert sind. Aus demselben Grunde verhält sich auch das chemisch reine Wasser wie ein Nichtelektrolyt. Denn das von KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER im Vakuum destillierte Wasser zeigt bei 18° einen specifischen Widerstand von 24,75 . 10^{10} Quecksilbereinheiten *(Sitzungsber. d. K. preuss. Akad., physik.-math. Kl., 1894, S. 295).* Eine Säule solchen Wassers von 1 mm Höhe würde dem Strom einen noch etwas grösseren Widerstand entgegensetzen als eine gleich dicke, dreihundertmal um den Erdäquator geführte Kupferdrahtleitung. Die molekulare Leitfähigkeit von einem Liter jenes Wassers würde 0,404 . 10^{-4} sein, und da $u_H = 290$ und $v_{OH} = 165$ gesetzt wird, so würde die Dissociation desselben so gering sein, dass 1 g H-ionen und 17 g OH-ionen erst in $12^1/_2$ Millionen Litern enthalten wären. Solches Wasser kann daher als Nichtleiter angesehen werden, und man darf annehmen, dass das Wasser an der Elektrolyse der Lösungen primär nicht Anteil nimmt. Der Umstand, dass das sorgfältig destillierte Wasser nicht vollkommen isoliert, ist nach WARBURG *(Wied. Ann., 1895, S. 396)* zufolge genauerer Beobachtungen des Vorgangs der Elektrolyse auf das Vorhandensein minimaler elektrolytischer Beimengungen zurückzuführen, die sehr schwer zu beseitigen sind, und auf dieselbe Weise findet auch das geringe Leitungsvermögen mit allen Vorsichtsmassregeln gereinigter organischer Verbindungen, wie Anilin, Xylol, Terpentinöl etc. seine Erklärung. WARBURG empfiehlt übrigens, derartige Verunreinigungen durch Elektrolyse zu entfernen und so die Substanzen elektrisch zu reinigen.

Den beiden Thatsachen gegenüber, dass weder die blossen Elektrolyte noch das reine Wasser den Strom leiten, ist es im höchsten Grade auffällig, dass die wässrigen Lösungen derselben den Strom passieren lassen. Demnach ist dem Wasser das Vermögen zuzuschreiben, die Molekeln eines Elektrolyten

in seine beiden Ionen zu trennen, also die Kräfte zu überwinden, mit denen die Ionen in den nach aussen neutral erscheinenden Molekeln in gewissem Grade zusammengehalten werden. Da im allgemeinen der rein physikalische Vorgang der Lösung eines Elektrolyten unter Abkühlung erfolgt, so ist es wahrscheinlich, dass diese Energiebindung mit der Dissociierungsarbeit im Zusammenhang steht. Werden doch bei der Lösung von 1 g-Mol. Kalisalpeter (101 g) 8500 g-cal. gebunden, die einer Arbeit von 3600 kgm entsprechen. Worin aber des näheren der Mechanismus der Dissociation besteht, ist noch nicht ergründet.

Ausser dem Wasser sind zwar noch einige andere Flüssigkeiten, namentlich solche, deren Molekeln, wie die der Alkohole, Hydroxylgruppen enthalten, imstande, eine Dissociation der Elektrolyte bei der Lösung zu bewirken. Das Wasser aber ist ihnen allen mit Bezug auf das Dissociierungsvermögen weit voraus, und auf diese sowie auf seine sonstigen exceptionellen Eigenschaften ist die ausserordentlich wichtige Rolle zurückzuführen, die es im Haushalte der Natur spielt. Während die Lösung des Chlorwasserstoffs in Wasser ein vorzüglicher Leiter ist, wird die Stromleitung in einer Lösung des getrockneten Chlorwasserstoffs in Chloroform auch bei stärkeren Strömen völlig verhindert. Denn bringt man ein mit Platinelektroden versehenes, mit letzterer Lösung gefülltes U-Uhr (s. Fig. 12) nebst einem Galvanometer in den Stromkreis einer selbst aus 10 Akkumulatoren bestehenden Batterie, so zeigt die Nadel nicht den geringsten Ausschlag. Das Nichtvorhandensein von Ionen ist auch der Grund, warum jene Lösung, wenn sie mit Lackmuspulver geschüttelt wird, dasselbe unverändert lässt. Erst nach Zusatz von Wasser findet die Rötung statt.

Ähnlich wie der Chlorwasserstoff verhalten sich gewisse Anilinfarbstoffe gegenüber dem Wasser bezw. anderen Lösungsmitteln. Eine kleine Menge Eosin $(C_{20}H_6Br_4O_5)K_2$ schüttele man mit einem Gemisch von 20 cm^3 Äther und 1 cm^3 Alkohol und filtriere die Flüssigkeit durch bestes schwedisches Filtrierpapier. Das Filtrat ist vollkommen farblos, obwohl es Spuren jenes Kaliumsalzes gelöst enthält. Wird es aber mit 2 cm^3 Wasser geschüttelt, so erscheint

letzteres, nachdem es sich am Boden des Gefässes abgesetzt hat, im durchgehenden Lichte rosarot und zeigt im auffallenden Lichte die prächtige grüne Fluorescenz. Offenbar ist diese Farbenerscheinung auf die durch das Wasser bewirkte Dissociation der salzartigen Substanz des Eosins zurückzuführen. Nach den Untersuchungen von E. BUCKINGHAM *(Ztschr. f. physik. Chemie, **14**, S. 129—148, 1894)* sind es thatsächlich die komplicierten Anionen jenes Stoffes, welche die Fluorescenz bewirken, denn diese wird um so stärker, je mehr die Dissociation befördert wird. — Auch am Methylenblau $(C_{16}H_{18}N_3S)Cl$, dem Chlorid eines komplicierten Kations, lässt sich die dissociierende Kraft des Wassers durch eine Farbenerscheinung deutlich demonstrieren. Dieses Salz löst sich in dem Äther-Alkoholgemisch ebenfalls nur spurenweise, ohne das Lösungsmittel zu färben. Sobald man aber jene Lösung mit Wasser ausschüttelt, wird die Substanz dissociiert, nunmehr sind freie Kationen $(C_{16}H_{18}N_3S)$ vorhanden, und diese erteilen dem Wasser die blaue Farbe, die so intensiv ist wie etwa die einer gesättigten Kupfersulfatlösung.

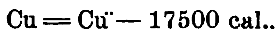
Dass die Elektrolyte im geschmolzenen Zustand den Strom leiten, erscheint insofern begreiflich, als die zum Schmelzen angewendete Wärme auch bei der Dissociierungsarbeit beteiligt ist.

Dagegen ist noch eine andere Frage zu beantworten, woher denn die elektrischen Ladungen der Ionen, der Bestandteile der Molekeln eines Elektrolyten, stammen? Setzen sich doch die Ionen, wenn sie nicht selbst Elementaratome sind, aus solchen zusammen, und nimmt man doch von diesen an, dass sie an sich unelektrisch sind? Diese Frage ist noch nicht entschieden. Doch ist bereits der erste Schritt zur Lösung derselben gethan, und zwar von OSTWALD *(Ztschr. für physikal. Chemie 11, [1893], S. 501)*, indem er die Ionisationswärme j der Elemente ermittelte, d. h. die Wärmemenge, die beim Übergang eines g-Atoms eines Elementes in den Ionenzustand frei oder gebunden wird.

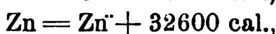
In aller Kürze möge hier auseinandergesetzt werden, auf welchem Wege OSTWALD zu dem Werte von j für Kupfer gelangt. Geht ein Strom zwischen Kupferelektroden durch eine Kupfersulfatlösung, so wird an der Anode das Kupfer gelöst. Hierbei

wird pro g-Atom Cu insgesamt die Wärmemenge $w = 10200$ cal. entbunden, welche indirekt aus der Änderung zu ermitteln ist, die der Potentialunterschied zwischen einer Kupferelektrode und einer Kupfersulfatlösung mit der Temperatur erfährt. Da ferner dieser Potentialunterschied für eine normale Kupfersulfatlösung nach den mittels eines Kapillarelektrometers vorgenommenen Messungen $= -0{,}6$ Volt beträgt, wobei das Potential des Metalls $= 0$ gesetzt ist, der Elektrolyt sich also auf einem tieferen Potential befindet, so wird für 1 g-Atom Kupfer, wenn es sich löst, die Energiemenge $E = 2 . 96500 . 0{,}6$ Volt-Coulomb $= 27700$ cal. frei. Nun aber muss $w = E + j$ sein, mithin ist $j = 10200 - 27700 = - 17500$ cal., d. h. also: 17500 cal. werden bei dem Ionisierungsvorgang eines Kupferatoms gebunden, so dass das Cu-ion um diese Energiemenge reicher ist als das neutrale Kupferatom.

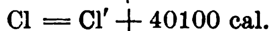
Sehr leicht ist ferner aus dem Werte j für Kupfer derjenige für Zink zu finden. Aus der thermochemischen Gleichung: $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu + 50100$ cal. folgt, dass 50100 cal. frei werden, wenn 1 g-Ion Kupfer seinen Ionenzustand aufgiebt, und gleichzeitig 1 g-Atom Zink ionisiert wird. Da nun hierbei für 1 Cu-ion 17500 cal. frei werden müssen, so giebt 1 g-Atom Zink, indem es Ion wird, $501000 - 17500 = 32600$ cal. ab. Daher ist 1 g-Ion Zink um diese Energiemenge ärmer als 1 g-Atom neutralen metallischen Zinks. Bezeichnet man nach OSTWALD je ein positives Elektricitätsquantum eines Kations durch einen Punkt ($^{\cdot}$), je ein negatives eines Anions durch einen Strich ($'$), so lassen sich die Ionisierungsvorgänge durch thermochemische Gleichungen ausdrücken, wie z. B.



$$Cu = Cu^{\cdot\cdot} - 17500 \text{ cal.},$$



$$Zn = Zn^{\cdot\cdot} + 32600 \text{ cal.},$$



$$Cl = Cl' + 40100 \text{ cal.}$$

Sowie man den Wert von j für Zink aus der Ionisierungswärme des Kupfers und einer thermochemischen Reaktionsgleichung erhalten kann, lassen sich auch die übrigen Ionisierungswärmen bestimmen. Diese Werte sind von besonderem Interesse. Daher mögen die OSTWALDschen, auf nur eine Valenzmenge sich beziehenden Zahlen hier folgen:

K	= + 61000 cal.	Pb	= — 500 cal.
Al	= + 39200 „	H	= — 800 „
Zn	= + 16300 „	Cu	= — 8800 „
Fe (Ferroion)	= + 10000 „	Hg	= — 20500 „
Sn	= + 1000 „	Ag	= — 26200 „

Wenn auch diese Daten wegen der Schwierigkeit der Bestimmung von w und E nicht absolut sicher sind, so geht doch aus ihnen hervor, dass die Ionisierung eines Atoms bald mit einer Abgabe, bald mit einer Aufnahme von Energie verknüpft ist, und dass im Ionenzustand diejenigen Elemente energieärmer sind, welche eine höhere chemische Aktivität zeigen, während den chemisch trägeren Elementen von aussen Energie zuzufügen ist, wenn ihre Atome Ionen werden sollen. Umgekehrt wird die Neutralisierung der Ionen jener Elemente nur mit Aufwendung grösserer Energiemengen möglich sein, wohingegen die Ionen der letzteren Elemente sich mit Leichtigkeit aus den Lösungen abscheiden.

Besonders aber ist hervorzuheben, dass der Ionisierungsvorgang nicht notwendig einen Energieverbrauch bedingt. Allgemein lässt sich nur sagen, dass bei der Ionisierung die einem Atom innewohnende Energie eine Umformung erleidet. Während ein Teil in elektrische übergeht, kann ein anderer Teil nach aussen abgegeben werden, oder es wird von aussen noch Energie aufgenommen, sei es in Form von Wärme, sei es, was nicht unmöglich ist, in Form von Lichtenergie, die beide beim Ionisierungsvorgang in elektrische Energie übergehen. Je nach dem chemischen Charakter des Elementes ist also seine Gesamtenergie in der Ionenform grösser oder geringer.

Der neuen Theorie der elektrolytischen Dissociation ist es anfangs nicht leicht gewesen, sich zu behaupten, und wenn auch dank der eifrigen Arbeit ihrer Vertreter die Zahl der Anhänger sehr schnell zugenommen hat, so giebt es doch noch Physiker und Chemiker, welche sich nicht dazu entschliessen können, die Existenz freier, mit elektrischen Ladungen behafteter Teilmolekeln anzuerkennen.

In betreff der Wirkungsweise des elektrolysierenden Stromes stehen jene Physiker zumeist noch immer auf dem Boden

der alten, aus dem Jahre 1805 stammenden GROTTHUSSschen Theorie. Diese nahm an, die Arbeit des Stromes bei der Elektrolyse bestünde darin, die in der Lösung befindlichen Molekeln des Elektrolyten in Reihen zu ordnen und an den Elektroden die Ionen aus dem Verband der Molekeln zu trennen. Man glaubte so erklärt zu haben, wie die elektrische Energie verbraucht würde und in chemische überginge. Gegen diese Ansicht wendete CLAUSIUS schon 1857 *(Mechanische Behandlung der Elektricität 1879, Abschnitt VI)* ein, dass sich nach derselben die Lösung eines Elektrolyten erst dann als Leiter verhalten dürfte, wenn die Stromenergie (Volt × Amp.) denjenigen Grad erreicht hätte, der zur Zerlegung der Molekeln erforderlich wäre, und dass von diesem Moment an, der an dem plötzlich erfolgenden Ausschlag eines eingeschalteten Galvanometers zu erkennen wäre, sehr viele Molekeln mit einem Male zersetzt werden müssten. Thatsächlich aber vermag schon ein Strom von minimaler Ampèrezahl elektrolytisch zu wirken, wofern die Elektroden aus demselben Metall bestehen als die Kationen des Elektrolyten, und die an den Elektroden herrschende Spannung die im allgemeinen geringe elektromotorische Gegenkraft, die von dem Material der Elektroden, sowie von dem Charakter der Ionen abhängt, welche mehr oder weniger leicht ihre Ladungen abgeben, eben noch überwindet. Sind diese Bedingungen erfüllt, so beginnt die Galvanoskopnadel auszuschlagen. Der Ausschlag wächst ganz allmählich, sowie die elektromotorische Kraft des Stromes zunimmt, und da infolgedessen die Strommenge, welche die Lösung passiert, grösser wird, so wird nach dem FARADAYschen Gesetz die Quantität der abgeschiedenen Ionen vermehrt. Die Erfahrung lehrt also, dass die Leiter zweiter Ordnung dem OHMschen Gesetz vollkommen genügen, was auf Grund der GROTTHUSSschen Theorie nicht der Fall sein könnte.

Wenn wirklich die Stromenergie zur Spaltung der Molekeln des Elektrolyten aufgewendet würde, so müssten ferner gerade diejenigen Elektrolyte ein grösseres Leitungsvermögen zeigen, deren Ionen im chemischen Sinne durch eine schwache Verwandtschaft zusammengehalten werden. Die Erfahrung widerspricht auch dieser Folgerung, denn eine Lösung von

Quecksilberchlorid leitet (wegen geringerer Dissociation) weit schlechter als eine solche von Kaliumchlorid, und bei der Elektrolyse des Kaliumsilbercyanids geht gerade das Kalium, das doch fester gebunden sein müsste, an die Kathode, während das Silber nebst dem Cyan an die Anode wandert. Gegenüber der älteren Theorie ist die Dissociationstheorie von jenen Einwänden frei; sie trägt, wie oben erörtert, den Thatsachen der Elektrolyse in ausreichender Weise Rechnung.

Den Chemikern aber, welche die Existenz der freien Ionen leugnen, weil sich dieselben chemisch anders verhalten als die neutralen Atome, ist entgegenzuhalten, dass die Ionen, wie oben erörtert worden ist, einen anderen Energieinhalt besitzen als die Elemente im freien Zustand und daher andere Qualitäten aufweisen müssen als jene. Wenn in einer Lösung von Kaliumchlorid das K˙ auf das Wasser nicht reagiert, also aus demselben keinen Wasserstoff abspaltet, wenn ferner das Cl′ geruchlos ist, so liegt dies entweder daran, dass die chemische Energie der Ionen von der der freien Elemente dem Grade nach verschieden ist, oder daran, dass jene wegen der elektrischen Ladungen ihren Energieinhalt chemisch nicht wie sonst äussern. Zink löst sich in Salzsäure auf, nicht aber, wenn man es negativ ladet. Erklärt man doch auch die verschiedene Reaktionsfähigkeit der allotropischen Modifikationen der Elemente, wie des Phosphors, Sauerstoffs, Kohlenstoffs[1]) u. s. w., durch die wohlbegründete Annahme eines verschiedenen Energieinhaltes!

Weit entfernt, den Thatsachen der Chemie zu widersprechen, ist vielmehr die Dissociationstheorie imstande, sehr viele bisher noch rätselhaften chemischen Vorgänge begreiflich zu machen. Dass die Metalle aus den Mineralsäuren leicht Wasserstoff in Freiheit setzen, während sie gegen Kohlenwasserstoff indifferent sind, dass sich ferner die Hydroxylgruppen der Ätzalkalien bei der Einwirkung auf die Salze der Schwermetalle leicht abspalten, wohingegen diese Gruppen aus den Alkoholen, z. B. aus Glycerin, welches mit Kupfer-

---

[1]) Gewöhnl. Phosphor (31 g)	= roter Phosphor	+	28246 g-cal.
Ozon (48 g)	= gewöhnl. Sauerstoff	+	36200 g-cal.
Amorphe Kohle (12 g)	= Diamant	+	3720 g-cal.
„	= Graphit	+	3400 g-cal.

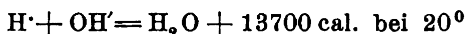
sulfat keine Fällung giebt, auf diese Weise nicht verdrängt werden, liesse sich nicht einsehen, wenn in den Molekeln jener Säuren und Basen ein festerer Zusammenhang vorausgesetzt würde als in den organischen Körpern. Die hohe Reaktionsfähigkeit derjenigen anorganischen Verbindungen, welche Elektrolyte sind, die Geschwindigkeit, mit welcher ihre Wirkungen eintreten, gegenüber der Langsamkeit, mit welcher die Nichtelektrolyte, namentlich die Kohlenstoffverbindungen, reagieren, wird erst durch die Dissociationstheorie verständlich *(Ostwald, Ztschr. f. physikal. Chemie 2 [1888], S. 270).* In gelöster Form sind gerade diejenigen Stoffe die chemisch aktivsten, in deren Molekeln die Bestandteile dissociiert sind; und von dieser Thatsache macht nicht allein die analytische, sondern auch die synthetische Chemie, besonders die der Kohlenstoffverbindungen, die ausgedehnteste Anwendung. Auch die Endresultate, denen die chemischen Processe unter der Mitwirkung der Elektrolyte zustreben, sind nach der Dissociationstheorie von vornherein ersichtlich. Denn die Massenteilchen tauschen sich Ion für Ion aus, und dies um so schneller, je grösser die Beweglichkeit der Ionen, und je vollkommener die Dissociation vorgeschritten ist. Der OSTWALDsche Dissociationskoëfficient α gewinnt daher um so mehr an Bedeutung, als er zugleich der Aktivitätskoëfficient bei chemischen Reaktionen ist und vielleicht auf den Weg führen wird, auf dem eine Bestimmung der chemischen Affinität gelingt.

Wenn die Verseifung der Ester gleich schnell erfolgt, welche Base oder Säure man auch einwirken lässt, falls nur der Dissociationsgrad der letzteren der nämliche ist, so setzt dies das Vorhandensein freier OH' bezw. $H^{\cdot}$, mithin eine Dissociation der Basis- bezw. Säuremolekeln voraus. Für den Wert $\alpha = 1$ geht dieser Verseifungsprocess durch alle Basen und Säuren von gleicher molekularer Koncentration mit derselben Geschwindigkeit vor sich, ebenso wie alle stark verdünnten Säuren mit gleich vielen Gramm-Molekeln den Rohrzucker gleich schnell invertieren.

Es leuchtet ferner ein, dass die Reagentien, welche die Erkennung eines Elementes ermöglichen, wenn es sich im Ionenzustand befindet, nicht mehr verwendbar sind, sobald es mit

andern Elementen ein zusammengesetztes Ion bildet. So ist in dem ClO_3' des Kaliumchlorats das Chlor nicht mehr durch Silbersalzlösungen nachweisbar. Wenn ferner das Eisenatom in den Kaliumsalzen der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure durch Schwefelammonium, das Kupfer aus seinen Salzen bei Gegenwart von Weinsäure durch Natronlauge nicht gefällt wird, so ist der Grund hierfür der, dass in jenen Fällen die Metalle Eisen und Kupfer nicht mehr selbständige Ionen, sondern Bestandteile komplexer Ionen sind, also die Bedingungen für normale Reaktionen nicht erfüllen. Im Zusammehhang hiermit steht die schärfere Begrenzung der Begriffe: Doppelsalz und Salz einer komplexen Säure. Aus der Lösung des ersteren scheiden sich bei der Elektrolyse beide Metalle als Kationen ab, während das Metall eines komplexen Anions mit diesem an die Anode wandert.

Ferner sei noch darauf hingewiesen, dass auch die Thermoneutralität, die man beim Vermischen solcher Salzlösungen beobachtet, welche keine Niederschläge geben ($KCl + NaNO_3$, $AgNO_3 + CuSO_4$), sowie die Erscheinung der gleichen Neutralisationswärme durch die Ionentheorie erklärt wird. Letztere Wärmemenge, welche bei der Neutralisation einer löslichen Säure und einer löslichen Base zu löslichem Salz frei wird, rührt ausschliesslich von der Verbindung der H-ionen der Säuren und der OH-ionen der Basen her und muss daher von dem Anion der Säuren und dem Metall der Basen unabhängig sein, also auch immer denselben Wert



$$H^{\cdot} + OH' = H_2O + 13700 \text{ cal. bei } 20^0$$

(Arrhenius, *Ztschr. f. physikal. Chemie 4 [1889], S. 96)* haben, falls nicht infolge unvollkommener Dissociation sonstige Energieänderungen eintreten.

Zum direkten Nachweis der Existenz freier Ionen führt Ostwald *(Ztschr. für physikal. Chemie 2 [1888], S. 271 und 3 [1889], S. 120)* einige Versuche an, von denen mir nur einer, und zwar in der folgenden Anordnung, leicht ausführbar erscheint. An die Enden eines 40 cm langen und 1 cm weiten Glasrohres *RR* (Fig. 19) ist rechtwinkelig zu demselben je ein Rohr von der Grösse eines Reagenzglases angeschmolzen. Das eine ist mit einem Pfropfen dicht verschlossen, in dessen

Durchbohrung ein Stab *a* chemisch reinen, amalgamierten Zinks steckt. Dem andern Rohr, in dessen unterem Ende ein Stück Platindraht *k* eingeschmolzen ist, wird, nachdem das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist, ein Pfropfen aufgesetzt, der ein zweimal rechtwinklig gebogenes mit einer gefärbten Flüssigkeit gefülltes Manometerrohr *M* trägt. Wird nun der Zinkstab mit dem positiven, der Platindraht mit

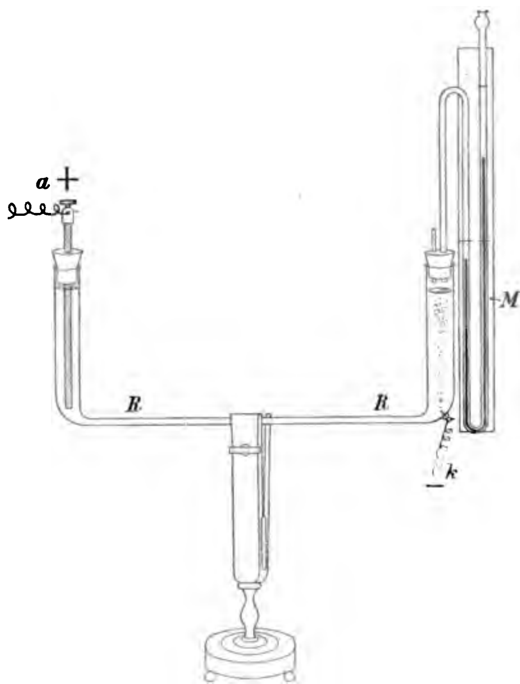


Fig. 19.

dem negativen Pol einer fünfzelligen Akkumulatorenbatterie verbunden, so tritt am Platindraht sofort Wasserstoff auf und bewirkt, dass die Flüssigkeit im Manometerrohr steigt. Würde nun der Strom die Molekeln der Schwefelsäure erst zu zerlegen haben, so müssten die beiden Wasserstoffatome, denen das SO_4-radikal vom Zink entzogen wäre, durch das horizontale, 40 cm lange Rohr zum Platin wandern. Hierzu wäre, wie einer der früheren Versuche lehrte, eine Zeit von meh-

reren Stunden erforderlich. Da aber der Wasserstoff thatsächlich gleich im Momente des Stromschlusses am Platin sichtbar wird, so müssen in der Nähe desselben freie Wasserstoffionen schon vorhanden gewesen, und diese müssen nach der Neutralisierung ihrer Ladungen in Gasform entbunden worden sein.

So erscheint die Dissociationstheorie nicht nur gegen alle jene Einwände gerechtfertigt, sondern sie wird auch zur Erklärung mancherlei Vorgänge gefordert. Noch prägnanter aber wird ihre Richtigkeit durch Erscheinungen bewiesen, die einem Gebiete angehören, welches der Elektrolyse ferner liegt. Hiervon soll der nächste Abschnitt handeln.

II. Abschnitt.

Die van't Hoffsche Theorie der Lösungen.

Gleichzeitig mit der ARRHENIUSschen Theorie der elektrolytischen Dissociation ist die VAN'T HOFFsche Theorie der Lösungen entstanden. Seit der kurzen Zeit ihres Bestehens, nämlich seit der zweiten Hälfte des vorigen Jahrzehnts, hat diese Theorie bereits ausserordentliche Erfolge erzielt. Denn sie hat es ermöglicht, eine Reihe von Erscheinungen, die einen Zusammenhang bisher nicht erkennen liessen, theoretisch zu begründen und mit einander zu verknüpfen. Auch in der Praxis des Chemikers hat sie vorzügliche Dienste geleistet, insofern sie äusserst wertvolle Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts geschaffen hat.

Was aber hier ganz besonders in Betracht kommt, sind ihre Beziehungen zur Dissociationslehre, die von ihr aufs kräftigste unterstützt wird, sowie die Erläuterung des Begriffs des osmotischen Druckes. Da an den letzteren die im III. Abschnitte zu behandelnde NERNSTsche Theorie der Stromentstehung direkt anknüpft, so muss auf die VAN'T HOFFsche Theorie näher eingegangen werden, wenn sie auch auf den ersten Blick mit der Elektrochemie nichts zu thun hat.

1. Kapitel.

Der osmotische Druck.

Falls ein Körper auf eine Flüssigkeit, in welcher er löslich ist, chemisch nicht reagiert, pflegt man den Vorgang der Lösung als einen rein physikalischen anzusehen und betrachtet die Lösung selbst als ein molekulares Gemenge. Je nach dem Aggregatzustand des zu lösenden Körpers sind die Änderungen der Volum- und Wärmeenergie, die den Lösungsprocess begleiten, positiv oder negativ, und sie verlaufen in der Regel auch dann noch in demselben Sinne, wenn eine koncentrierte Lösung durch das Lösungsmittel verdünnt wird. Hat endlich die Verdünnung eine bestimmte Grenze erreicht, so sind jene Energieänderungen nicht mehr merkbar. Es ist dann das Volumen der gelösten Substanz gering gegenüber demjenigen des Lösungsmittels. Für die folgenden Betrachtungen handelt es sich wesentlich um Lösungen, deren Koncentrationen sich jenem Grenzfall nähern. Nur für gewisse Demonstrationsversuche sind höher koncentrierte Lösungen geeigneter, weil sie schnellere uud intensivere Effekte ergeben.

Schichtet man vorsichtig mittels einer an einem Glasstab befestigten Korkscheibe über die koncentriertere Lösung eines gefärbten Salzes, z. B. über eine wässrige Lösung von Kaliumbichromat oder .Kupfersulfat, eine verdünntere Lösung desselben Körpers, so beobachtet man, dass die Koncentration der letzteren allmählich wächst, während die der ersteren abnimmt. Es diffundieren die Molekeln des gelösten Stoffes von Orten höherer nach solchen niedrigerer Koncentration, bis die Flüssigkeit in allen Teilen gleichartig geworden ist. Die Kraft, durch welche die Diffusion vor sich geht, entspricht dem Gasdruck, der die Molekeln eines Gasvolumens zwingt, einen grösseren Raum einzunehmen, wenn ihnen derselbe geboten wird. Denn sowie der Gasdruck die Gasmolekeln bis zu den neuen Grenzen treibt, so werden die Molekeln der gelösten Substanz gedrängt, sich in dem zugefügten Lösungsmittel gleichmässig zu verteilen.

Dass ein solcher Druck während des Diffusionsprocesses thatsächlich besteht, lässt sich zunächst durch folgenden Versuch darthun. Einen etwa 100 cm^3 grossen Cylinder fülle man bis zum Rand mit einer koncentrierten, sirupartigen Zuckerlösung und verschliesse ihn luftdicht mit einer tierischen Membran. Wird er nun aufrecht in ein Wasser enthaltendes Gefäss gesenkt, so wölbt sich die Membran in Form einer Kalotte empor, die nach einigen Stunden eine Höhe bis zu 2 cm erlangt. Offenbar beruht diese Erscheinung darauf, dass die Zuckermolekeln das Bestreben haben, in das Wasser ausserhalb des Cylinders zu diffundieren. Hieran werden sie aber durch die Membran gehindert; sie spannen daher die letztere, während Wasser in den infolge dieser Spannung entstehenden Raum der Cylinderzelle eindringt. Jene Spannung der Membran ist eine ganz bedeutende, wie man sogleich erkennt, wenn man den Cylinder aus dem Wasser hebt und die Membran mittels einer feinen Nähnadel durchbohrt. Aus der kleinen Öffnung wird ein etwa 10 cm hoher Flüssigkeitsstrahl emporgeschleudert.

Den an diesem Versuch zu beobachtenden Vorgang hat man Osmose (*ὠϑέω*, durchtreiben) und die Kraft, mit welcher die Molekeln des gelösten Körpers gegen die Membran drücken, den osmotischen Druck genannt. Derselbe erweist sich um so stärker, je koncentrierter die Lösung ist.

Um aber den genaueren Zusammenhang zwischen dem osmotischen Druck und der Koncentration zu erkennen, müsste die Membran vollkommen semipermeabel, d. h. nur durchlässig für die Molekeln des Lösungsmittels, nicht aber für die der gelösten Substanz sein. Diese Bedingung wird von einer tierischen Haut nicht ganz erfüllt, denn kocht man eine kleine Menge jenes Wassers, in welchem sich die beim vorigen Versuch benutzte cylindrische Zelle mehrere Stunden befand, mit einer Spur verdünnter Schwefelsäure und fügt sie zu einem Überschuss einer erwärmten Fehlingschen Lösung (10 g Kupfertartrat + 500 g Wasser + 400 g reines Ätznatron), so entsteht ein roter Niederschlag von Kupferoxydul, durch welchen die Anwesenheit von Zucker konstatiert wird. Vollkommen semipermeable Membranen sind aber thatsächlich bekannt, wenn auch in geringer Anzahl.

Legt man die Oberhautzellen von der Unterseite des Mittelnerven der Blätter von Tradescantia discolor in 10procentige Salpeterlösung, so beobachtet man mit Hülfe des Mikroskops, dass sich der Plasmaschlauch von der Zellwand loslöst. Der Plasmainhalt der Zellen kontrahiert sich, während die Salzlösung den Raum zwischen Zellwand und Plasma ausfüllt. H. DE VRIES, welcher 1884 die Osmose an Pflanzenzellen studierte, hat diese Erscheinung Plasmolyse genannt. Als semipermeable Membran fungiert hier das zarte Häutchen, welches die Plasmamasse einer Zelle umgiebt. Dasselbe lässt aus dem Inhalt der Zelle Wasser eben dann hindurch, wenn die Koncentration der Salzlösung um ein Minimum grösser ist als diejenige des Zellsaftes. Indem nun DE VRIES diejenigen Koncentrationen der wässrigen Lösungen verschiedener Körper ermittelte, die den plasmolytischen Zustand jener Pflanzenzellen eben noch hervorriefen, fand er, dass jene Lösungen äquimolekular waren, d. h. dass sie die gelösten Körper in solchen Mengen enthielten, die im Verhältnis der Molekulargewichte derselben standen. Äquimolekulare Lösungen zeigen daher gleichen osmotischen Druck, sie sind isotonisch (*ἰσότονος*, gleichgespannt).

Die Grösse des osmotischen Druckes ist somit nur durch die Anzahl der gelösten Molekeln bedingt.

So wertvoll dieses Ergebnis auch ist, so gestattet doch das plasmolytische Verfahren nicht, den osmotischen Druck einer Lösung von bestimmter Koncentration direkt zu messen. Hierzu sind Apparate erforderlich, deren wichtigster Teil eine künstlich hergestellte semipermeable Membran ist. In betreff der Mittel, letztere zu erzeugen, ist man bisher sehr beschränkt gewesen, da man nur wenige geeignete Stoffe hat auffinden können, und die aus ihnen gewonnenen Membranen die gewünschte Eigenschaft nur gegen eine geringe Anzahl gelöster Substanzen gezeigt haben. Aber trotz dieser Schwierigkeiten haben die wenigen mittels künstlicher Membranen ausgeführten osmotischen Untersuchungen zu wichtigen Ergebnissen geführt und zu weiteren Spekulationen angeregt.

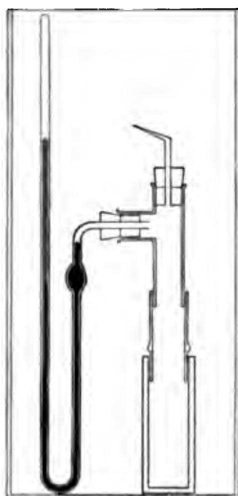
Die ersten Versuche rühren von TRAUBE her *(Archiv für Anatomie und Physiologie, 1867, S. 87).* Einer derselben sei

hier mitgeteilt. Man bereite sich eine Mischung von 5 cm^3 einer 2,8procentigen Kupferacetatlösung und 0,5 cm^3 einer 10procentigen Bariumchloridlösung, fülle durch Ansaugen eine etwa 5 mm weite Glasröhre mit jener Mischung teilweise an und verschliesse sie oben mittels eines Gummischlauchs und Quetschhahnes. Alsdann senke man sie, bis die Niveaus gleich sind, in ein Gefäss ein, in welchem sich eine 2,4procentige, mit jener Kupferacetatlösung äquimolekulare Kaliumferrocyanidlösung befindet. An der unteren Öffnung der Röhre bildet sich sehr bald der gallertartige Niederschlag von Kupferferrocyanid, der wie eine Haut jene Öffnung abschliesst. Diese Niederschlagsmembran lässt Wasser, aber fast kein Bariumchlorid hindurch. Es dringt also Wasser in die Glasröhre ein, und die Membran wölbt sich durch den osmotischen Druck, den die Bariumchloridlösung ausübt, in Form einer Blase heraus.

Nach Traube beruht die Semipermeabilität der Kupferferrocyanidmembran darauf, dass letztere wie ein Sieb wirke, dessen Maschen wohl die kleineren Wassermolekeln, nicht aber die grösseren Molekeln der gelösten Substanz passieren lasse. Nun hat Tammann *(Zeitschr. für phys. Chemie 10, S. 255, 1892)* ermittelt, dass jene Membran für die Chloride und Nitrate von Calcium und Magnesium vollkommen, aber für die entsprechenden Salze des Bariums nur unvollkommen impermeabel ist. Er meint daher, Traubes Hypothese widersprechen zu müssen. Nach seiner Ansicht soll das frisch gefüllte Kupferferrocyanid eine hydratische Substanz sein, welche gegen gewisse Stoffe als Lösungsmittel zu wirken vermag. Die Molekeln aller derjenigen Substanzen nun, die sich in ihr lösen, sollen imstande sein, die Membran zu passieren, während diejenigen Stoffe, die darin unlöslich sind, zurückgehalten werden sollen.

Um osmotische Versuche mit obiger Niederschlagsmembran in grösserem Massstabe auszuführen, handelte es sich noch darum, der Membran die gehörige Widerstandsfähigkeit zu geben. Es gelang dies Pfeffer *(Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877)* dadurch, dass er die Membran in der Wand einer porösen Thonzelle erzeugte. Die Herstellung einer gehörig festen und zusammenhängenden Membran bietet einige

Schwierigkeit. Sie gelingt um so sicherer, je kleiner die Dimensionen der Zelle sind. PFEFFER benutzte Zellen, die nur 4,6 cm hoch und 1,6 cm weit waren. In dem Rand der mit einer Membran ausgestatteten Zelle (Fig. 20) befestigte er ein Verschlussstück aus Glas, brachte in dem seitlichen Tubus desselben ein Quecksilbermanometer an, dessen freier Schenkel zugeschmolzen war, und senkte den ganzen Apparat, nachdem er mit der zu prüfenden Lösung vollständig gefüllt und fest verschlossen war, in ein grösseres, Wasser enthaltendes Gefäss ein. Das Quecksilber des Manometers stieg allmählich in die Höhe. Mehrere Wochen aber vergingen, ehe es den Maximalstand erreicht hatte. Von diesem Moment an hielt der Druck der im geschlossenen Manometerschenkel komprimierten Luft dem osmotischen Druck das Gleichgewicht, und PFEFFER war auf diese Weise imstande, letzteren nach Atmosphären zu messen, also anzugeben, mit welcher Kraft die Molekeln des gelösten Körpers auf ein Flächenstück der Zellwand drücken, welches dem Querschnitt des Manometerrohres gleich ist.


Fig. 20.

Diese Versuche sind wegen ihrer hohen Bedeutung im Laufe der Zeit unter mehrfachen Abänderungen des Arrangements wiederholt worden. Letztere gingen wesentlich darauf hinaus, die Niederschlagsmembran gegen die häufig nach vielen Atmosphären zählenden Druckkräfte resistenter zu machen. Man hatte Grund anzunehmen, dass hierdurch eine vollkommenere Semipermeabilität erreicht werden würde, und die Möglichkeit geboten wäre, die Untersuchungen auf eine grössere Zahl von Substanzen auszudehnen. Mit Rücksicht hierauf sei besonders auf die Arbeiten von TAMMANN *(Ztschr. für physik. Chemie 9, S. 97, 1891)* hingewiesen. Immerhin ist man bis jetzt dem Ziel nur wenig näher gerückt. Gute Resultate lassen sich mittels der von PRINGSHEIM in einem

Gelatinesubstrat erzeugten, sehr dauerhaften Kupferferrocyanidmembran erwarten.

Will man die Erscheinungen des osmotischen Druckes nur qualitativ verfolgen, so benutze man eine glockenförmige, 225 cm^3 grosse Glaszelle (Fig. 21), deren untere 7 cm weite Öffnung mit einer Thonplatte, dem von einer Thonzelle abgesägten und passend gefeilten Boden, mittels Siegellack fest verschlossen ist. Hat jene Glaszelle stundenlang in siedendem Wasser gelegen, so dass die Thonplatte mit Wasser injiciert ist, so wird sie mit einer 3procentigen Kaliumferrocyanidlösung gefüllt und in ein eine 3procentige Kupfersulfatlösung enthaltendes Gefäss bis zum gleichen Niveau eingesenkt. Die Thonplatte muss dicht schliessen, was man daran erkennt, dass der braune Kupferferrocyanidniederschlag sich weder in der Glocke noch in dem Gefäss ausserhalb derselben zeigt. Die so entstehende Membran hat nach drei Tagen eine genügende Dicke erreicht. Die Glocke ist nunmehr ein für allemal für den osmotischen Versuch vorbereitet. Sie wird mit einer 50procentigen Rohrzuckerlösung gefüllt und mit einem Pfropfen verschlossen, durch den ein mit einer Skala versehenes Thermometerrohr *r* von 1,3 mm lichter Weite gesteckt ist. In das Lumen desselben wird vorher etwas gepulvertes Alkaliblau geschüttet, das an den Wandungen der Röhre adhäriert und durch die blaue Farbe, die es der Zuckerlösung erteilt, das Steigen der Flüssigkeit besser erkennbar macht. Wird nun der Apparat mittels des Korkes *k* in dem mit Wasser gefüllten Cylinder *C* befestigt, so rückt die Flüssigkeit im Thermometerrohr pro Minute durchschnittlich 1 mm vor. Nach dem Versuch, selbst wenn er fünf Stunden dauert, zeigt das Wasser des Cylindes *C* mit Fehlingscher Lösung nur Spuren einer Zuckerreaktion.

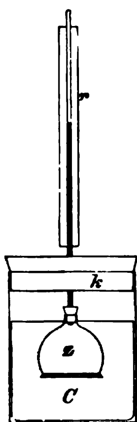


Fig. 21.

Befriedigende Resultate liefert ferner eine cylindrische Pukallsche Filterzelle,[1]) deren Wand aus gehörig fester,

[1]) Dieselbe ist zu erhalten in der Kgl. Porzellan-Manufaktur, Berlin, Leipzigerstr. 2. Preis M. 0,75.

poröser Porcellanmasse besteht. Eine derartige Zelle von 38 cm^3 Inhalt wurde in folgender Weise präpariert. Durch wiederholtes Evakuieren unter der Luftpumpe wurde sie mit Wasser vollständig durchtränkt. Hierauf wurde sie mit einer 3procentigen Kaliumferrocyanidlösung gefüllt, mit einem höchstens einen Centimeter tief eingesetzten Pfropfen, der mit einer beiderseits offenen Glasröhre versehen war, verschlossen und bis über den Rand in eine 3procentige Kupfersulfatlösung getaucht. Nach sieben Tagen hatte sich ungefähr in der Mitte der Zellwand eine genügend feste Kupferferrocyanidmembran gebildet. Zu einem Demonstrationsversuch fülle man die so vorbereitete Zelle mit einer 50procentigen Zuckerlösung und verschliesse sie mit einem möglichst tief einzudrückenden Gummipfropfen. Letzterer ist, wie bei dem durch die Fig. 22 dargestellten, zum folgenden Versuch gehörenden Apparat, mit einem ⊢förmigen Glasaufsatz *S* zu versehen. In dem seitlichen Tubus *T* desselben ist mittels eines Gummipfropfens das mit der Kugel *k* und dem Trichterchen *t* sowie mit einer Skala ausgestattete Manometerrohr *M* befestigt, welches in beiden Schenkeln eine Indigolösung enthält. Das Rohr *S* ist nun ebenfalls mit Zuckerlösung zu füllen und mit einem Pfropfen *p* fest zu verschliessen. Um aber hierbei jedwedes Luftbläschen zu beseitigen, steckt man durch *p* ein Glasröhrchen *r* und schmelzt das kapillare Ende desselben in der Flamme eines BUNSENschen Brenners zu. Wird nun die Zelle bis über den Rand in einen Wasser enthaltenden Cylinder gesenkt, so steigt die Indigolösung im Manometerrohr pro Minute durchschnittlich 10 mm, wenn das Lumen dieses Rohres 0,79 mm weit ist. Die osmotische Wasseraufnahme erfolgt also etwa viermal so schnell als bei dem vorigen Versuch.

Die mit einer Niederschlagsmembran ausgestattete PUKALLsche Zelle scheint auch für quantitative osmotische Versuche brauchbar zu sein. Als nämlich eine nur 1procentige Zuckerlösung in den Apparat gebracht, und das Manometer mit Quecksilber gefüllt wurde, stieg letzteres innerhalb mehrerer Wochen bis zu einer Höhe, die dem von PFEFFER gefundenen Druckwerte sehr nahe kam. Im Wasser ausserhalb der Zelle war keine Spur von Zucker zu entdecken.

Folgende schon von Pfeffer (l. c. S. 12) empfohlene Versuchsanordnung eignet sich zwar nicht zur Druckmessung, hat aber den Vorzug, sich leicht und schnell ausführen zu lassen. Anstatt der Thonzelle bediene man sich eines 12 cm langen und 2,5 cm weiten Glasrohres *R* (Fig. 22). Der untere umgelegte und abgeschliffene Rand desselben wird mit Compoundmasse oder Schellack bestrichen und mit festem Pergamentpapier *H* dicht überbunden. In letzterem wird dann auf die angegebene Weise die Niederschlagsmembran hervorgerufen. Im übrigen verfährt man, wie schon oben dargestellt ist, und befestigt schliesslich das Glasrohr *R* mittels eines Korkes in dem Halse der mit Wasser gefüllten Flasche *F*. Nur ist noch zu bemerken, dass man, um die in der Niederschlagsmembran während des Versuchs etwa entstehenden Schäden auszubessern, der Zuckerlösung 0,1 % Kaliumferrocyanid und dem Wasser die äquivalente Menge von 0,09 % Kupfernitrat hinzuzufügen hat. Je nach der Dicke der Niederschlagsmembran fällt die Geschwindigkeit, mit welcher die Manometerflüssigkeit steigt, etwas verschieden aus. Nach einer dreitägigen Einwirkung der Kupfersulfat- und Kaliumferrocyanidlösung hob sich der Flüssigkeitsfaden des Manometers in einer Minute durchschnittlich 1 bis 2 mm. Bei Benutzung eines nicht präparierten Pergamentpapieres steigt die Flüssigkeit im Manometer anfangs zwar etwa doppelt so schnell; aber es tritt, was für die Dauer von ungefähr zwei Stunden nicht geschieht, wenn das Papier mit der Niederschlagsmembran versehen ist, Zucker in das Wasser über, und ausserdem ist die maximale Steighöhe im Manometerrohr geringer.

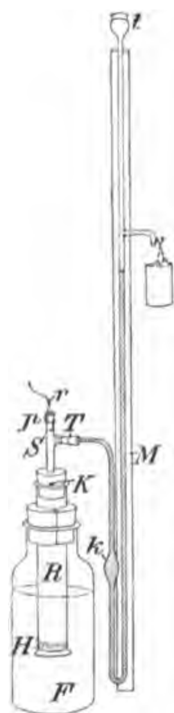


Fig. 22.

Die genaueren Pfefferschen Messungen des osmotischen Druckes der Lösungen führten zu den beiden Gesetzen, dass der osmotische Druck einer Lösung sowohl der Koncentration als der absoluten Temperatur proportional

ist. Bezeichnet P den osmotischen Druck in Atmosphären, c den Procentgehalt, t die Celsiusgrade, T die absolute Temperatur und a eine von dem Molekulargewicht der gelösten Substanz abhängige Konstante, welche den osmotischen Druck bei 0^0 und der Koncentration von $1\,^0/_0$ angiebt, so ist

$$P = a\,.\,c\,(1 + 0{,}00366\,t) = a\,c\,\frac{T}{273}\,.$$

Für Rohrzucker ist nach PFEFFER $a = 0{,}649$ Atm.

VAN'T HOFF war der erste, der auf die Analogie dieser Gesetze mit denen von BOYLE-MARIOTTE und GAY-LUSSAC hinwies *(Ztschr. für physik. Chemie, 1887, S. 481)*.

Die beiden Gasgesetze werden meistens durch die gemeinsame Gleichung

$$p\,v = p_0 v_0\,(1 + 0{,}00366\,t) = p_0 v_0\,\frac{T}{273}$$

ausgedrückt, in welcher p_0 den Gasdruck von 76 cm Quecksilber, v_0 das Volumen bei 0^0, und p und v den beobachteten Druck und das zugehörige Volumen bei t^0 angeben.[1]) Indessen ist jetzt in der allgemeinen Chemie eine noch vorteilhaftere Gleichung gebräuchlich. Da jene beiden Gesetze für alle idealen Gase gelten, also von der chemischen Zusammensetzung derselben unabhängig sind, so stellte bekanntlich AVOGADRO den Satz auf: gleiche Volumina aller Gase enthalten unter den gleichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekeln, einen Satz, der sich nicht bloss durch die zahllosen Molekulargewichtsbestimmungen bewährt hat, sondern auch von den Gesetzen der Thermodynamik direkt gefordert wird. 1 Liter Wasserstoff wiegt bei 0^0 und 76 cm Quecksilberdruck 0,08956 g; und 1 g-Molekel, d. h. 2 g Wasserstoff, nimmt somit unter den normalen Verhältnissen den Raum von 22,38 Litern ein. Nach der AVOGADROschen Regel müssen daher die normalen Volumina sämtlicher Gase 22,38 Liter

---

[1]) Zur Demonstration der Gasgesetze sei auf einen sehr geeigneten Apparat in LORSCHEIDS *Lehrbuch der anorganischen Chemie, 1887, S. 8* verwiesen.

betragen, falls sie die in Grammen ausgedrückte Molekulargewichtsmenge enthalten. Geht man nun nach HORSTMANN in der Gasformel $pv = p_0 v_0 T/273$ von dem g-Molekelvolumen $v_0 = 22,38$ Liter $= 22380$ cm³ aus und berücksichtigt, dass 76 cm³ Quecksilber 1033,3 g wiegen, misst also p nach Grammen und v nach Kubikcentimetern, so nimmt jene Formel die einfachere Gestalt

$$pv = \frac{1033,3 \,.\, 22380 \,.\, T}{273} = 84700 \, T \, g \,.\, cm,$$

oder wenn man p nach Atmosphären und v nach Litern misst, die Gestalt

$$pv = \frac{22,38 \,.\, T}{273} = 0,0819 \; T \text{ Liter-Atmosphären},$$

$$\left(1 \text{ Liter-Atmosphäre} = 1033,3 \,.\, 100 \,.\, 10 \,.\, g \,.\, cm = 103,33 \, kg \,.\, dcm\right),$$

oder endlich, da 42750 g.cm = 1 g-cal sind, die Gestalt

$$pv = \frac{84700 \,.\, T}{42750} = 2 \, T \text{ g-cal}$$

an. Die Gleichung für pv in der einen oder andern Form, lässt sich allgemein schreiben:

$$pv = RT.$$

Wenn man also die in den nämlichen Einheiten gemessenen Molekularvolumina der Gase mit den betreffenden Drucken multipliciert und das Produkt durch die absoluten Temperaturen dividiert, so erhält man für alle Gase eine konstante Zahl. Jene Gleichung umfasst nun nicht bloss die beiden Gasgesetze, sondern schliesst in sich auch die AVOGADROsche Regel ein. Es wird von ihr beim stöchiometrischen und thermodynamischen Rechnen vielfach Gebrauch gemacht.

Folgende Beispiele mögen die Anwendbarkeit jener Gasgleichung darthun.

a) Um zu berechnen, welches Volumen in Litern 5 g Wasserstoff bei 72 cm Quecksilberdruck und 27° erfüllen, bestimme man zunächst das Volumen von 2 g Wasserstoff

$$v = \frac{0{,}0819 \, . \, (273 + 27)}{72/76},$$

woraus sich das von 5 g Wasserstoff

$$= \frac{0{,}0819 \, (273 + 27)}{72/76} \cdot \frac{5}{2} = 64{,}837 \text{ Liter}$$

ergiebt.

b) Soll das Gewicht von 80 Litern Kohlendioxyd bei 78 cm Barometerdruck und 30° gefunden werden, so ermittele man das Molekularvolumen (44 g CO_2) bei 78 cm und 30°

$$v = \frac{0{,}0819 \, (273 + 30)}{78/76}$$

und nach der Proportion $v : 44 = 80 : x$ das zu suchende Gewicht

$$x = \frac{78/76}{0{,}0819 \, (273 + 30)} \cdot 80 \, . \, 44 = 145{,}5 \text{ g}.$$

c) Welche Arbeit leistet 1 kg Sauerstoff, wenn es bei Atmosphärendruck um 100° erwärmt wird? 1 kg Sauerstoff enthält 1000/32 = 31,25 g-Mol. Folglich beträgt die Arbeit

$$\begin{aligned} 84700 \, . \, 31{,}25 \, . \, 100 &= 264687500 \text{ g . cm} \\ &= 2646 \text{ kg . m}, \\ \text{oder } 0{,}0819 \, . \, 31{,}25 \, . \, 100 &= 256 \text{ Liter-Atmosphären}, \\ \text{oder } 2 \, . \, 31{,}25 \, . \, 100 &= 6187 \text{ g . cal}. \end{aligned}$$

Jene Gasgleichung leistete nun auch VAN'T HOFF bei seinen weiteren Spekulationen über den osmotischen Druck ganz ausserordentliche Dienste. Es ergab sich zwischen diesem Druck P und dem Gasdruck p eine überraschend nahe Beziehung, indem er die Formel $pv = 0{,}0819$ T Liter-Atm. auf die PFEFFERschen Resultate anwendete. Den osmotischen Druck $P = 0{,}649$ Atm., den eine 1procentige Rohrzuckerlösung bei 0° ausübt, setzte er in jene Gleichung für p ein. Da ferner 100 g Wasser, wenn darin 1 g Zucker gelöst wird, den Raum von 100,6 cm^3 einnehmen, so würde 1 g-Mol. = 342 g Zucker in 100,6 . 342 cm^3 = 34,4 Litern einer 1procentigen Lösung enthalten sein. Dieses Volumen setzte

er für v und fand R = 0,649 . 34,4/273 = 0,0818 Liter-Atm., also fast denselben Wert wie derjenige der Gasgleichung. Andererseits berechnete er den Druck eines Gases, dessen Volumen mit einer 1procentigen Rohrzuckerlösung äquimolekular ist, also in 34,4 Litern ebenfalls 1 g-Mol. enthält, bei denjenigen Temperaturen, bei denen PFEFFER die osmotischen Drucke bestimmt hatte. In Tabelle V sind die Werte der beiden Drucke zusammengestellt.

Tab. V.

Temperatur T	Gasdruck in Atm. berechnet nach $p = \frac{0,0819}{34,4} T$	Osmot. Druck P in Atm. gefunden von PFEFFER
273,0	0,650	0,649
279,8	0,667	0,664
286,8	0,683	0,686
288,5	0,687	0,691

Tab. VI.

Procente der Zuckerlösung	V die Anzahl Liter, in denen 1 g-Mol. Zucker	Gasdruck berechnet nach $p = \frac{0,0819 . 288}{V}$ Atm.	Osmot. Druck P in Atm. gefunden von PFEFFER
1	34,4	0,687	0,691
2	17,3	1,349	1,337
4	8,8	2,667	2,739
6	5,9	3,956	4,046

In der Tabelle VI sind neben den bei 15° (T = 288) und verschiedenem Procentgehalt der Zuckerlösung von PFEFFER bestimmten osmotischen Drucken P die für 15° berechneten Drucke p äquimolekularer Gasvolumina verzeichnet. Die Übereinstimmung der Grössen p und P in beiden Tabellen ist evident, und dasselbe hat sich auch für andere

Substanzen ausser Rohrzucker, soweit der osmotische Druck ihrer Lösungen experimentell ermittelt wurde, herausgestellt.

Die Gasgleichung $pv = 0,0819\,T$ Liter-Atm. hat somit auch unmittelbar für Lösungen Gültigkeit, wenn anstatt des Gasdrucks p (in Atm.) der osmotische Druck P, und anstatt des Gasvolumens v (in Litern) das Volumen V der Lösung tritt, nämlich die Anzahl Liter, welche 1 g-Mol. der Substanz enthalten. Auf Grund dieser Übereinstimmung kam VAN'T HOFF zu dem Schluss: der osmotische Druck ist gleich dem Gasdruck, den man beobachten würde, wenn man sich das Lösungsmittel entfernt denkt und annimmt, dass die gelöste Substanz in Gasgestalt bei der gleichen Temperatur den gleichen Raum als die Lösung ausfüllt, oder mit anderen Worten: Die Molekeln einer gelösten Substanz üben bei osmotischen Vorgängen gegen eine semipermeable Membran denselben Druck aus, mit welchem sie in Gasform bei der nämlichen Koncentration und der nämlichen Temperatur auf die Wände der gewöhnlichen Gefässe drücken würden.

Indem so VAN'T HOFF auf Grund der PFEFFERschen Versuche die AVOGADROsche Regel auf die Lösungen ausdehnte, bestätigte er das Gesetz von DE VRIES, nach welchem der osmotische Druck nicht durch die Qualität der Molekeln der gelösten Substanz, sondern nur durch die Anzahl derselben bedingt wird, und knüpfte hieran ferner die Folgerung, dass unter normalen Verhältnissen eine Substanz (Nichtelektrolyt) durch den Vorgang der Lösung in Einzelmoleküle zerlegt wird.

Auch in energetischer Beziehung müssen sich die Lösungen wie die Gase verhalten. Es muss also infolge der durch das Produkt $P.dV$ gemessenen Änderung der Volumenergie einer Lösung dieselbe Arbeit geleistet werden, wie von einem äquimolekularen Gasvolumen unter entsprechenden Verhältnissen des Druckes und der Temperatur. Hierauf beruht überhaupt die Messung des osmotischen Drucks durch den PFEFFERschen Apparat, insofern die Luft im geschlossenen Schenkel des Manometers so weit komprimiert, und im offenen Manometerschenkel das Quecksilber so hoch gehoben wird, bis der so entstehende Gegendruck dem osmotischen Druck

gleich kommt. Im ersteren Fall findet eine blosse Verschiebung der Volumenergie, im zweiten eine Verwandlung der Volumenergie in Distanzenergie statt. In einem offenen Manometerschenkel würde eine 1 procentige Rohrzuckerlösung eine Steigung derselben um 6,7 m veranlassen. Betrüge der Querschnitt dieses Schenkels 1 cm^2, so würde diese osmotische Arbeit $670 . 981 . 670/2 = 219000$ Erg sein, denn 1 cm^3 setzt der Hebung einen Widerstand von 981 Dynen entgegen, und der mittlere Weg ist 670/2 cm. Würde man unterhalb dieser Höhe jenen Schenkel mit einem seitlichen Ausflussrohr versehen, so würde aus demselben so lange Flüssigkeit ausfliessen, bis die Lösung in der Zelle durch die Wasseraufnahme so verdünnt wäre, dass ihrem osmotischen Druck durch den hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule des Manometers das Gleichgewicht gehalten würde. Auf diese Weise könnte der Apparat als Wasserhebungsmaschine arbeiten (s. Fig. 22 das Eimerchen am seitlichen Zweigrohr des Manometers).

Noch anschaulicher wird die Wirkung des osmotischen Druckes und somit auch die Analogie desselben mit dem Gasdruck, wenn man sich nach van't Hoff folgende Vorrichtung konstruiert denkt. In einem vertikalen, unten geschlossenen und oben offenen Glasrohr befinde sich eine auf und ab bewegliche, dicht schliessende, aus einer semipermeablen Masse bestehende Querwand. Oberhalb derselben sei Wasser, während der Raum unter ihr von einer Lösung eingenommen werde. Wäre nun der Druck der Wassersäule grösser als der osmotische Druck der Lösung, so würde sich die Querwand senken, und die Lösung würde koncentrierter. Wäre er geringer, so würde sie sich heben, und die Lösung würde mehr Wasser aufnehmen, also verdünnt werden. In beiden Fällen würde die Verschiebung der Querwand so lange stattfinden, bis ein osmotischer Druck hergestellt wäre, der durch den Druck der Wassersäule eben kompensiert würde.

Die Arbeitsfähigkeit einer Lösung ist also gerade so wie die eines Gasvolumens um so grösser, je mehr das Volumen verkleinert, d. h. je koncentrierter die Lösung gemacht wird. Dieselbe Arbeit aber, welche der osmotische Druck einer Lösung leistet, falls der letzteren Gelegenheit geboten wird,

durch eine semipermeable Wand Lösungsmittel aufzunehmen, muss aufgewendet werden, um den früheren Koncentrationsgrad wiederherzustellen. Zwar kann diese bei der Koncentrierung einer Lösung aufzuwendende Arbeit durch einen osmotischen Versuch direkt nicht gemessen werden, weil jene VAN'T HOFFsche Vorrichtung nicht ausführbar ist. Wohl aber kann die Messung indirekt durch die Vorgänge des Siedens und Gefrierens, die überhaupt eine genauere Bestimmung des osmotischen Druckes ermöglichen (s. 3. u. 4. Kapitel), gemacht werden.

Was die Grösse des osmotischen Druckes anbetrifft, so muss es auffallen, dass derselbe schon bei verdünnten Lösungen hohe Werte aufweist. Beträgt er doch bei einer 5procentigen Rohrzuckerlösung von 0^0 schon $5 . 0{,}649 = 3{,}2$ Atm., und berechnet man den osmotischen Druck einer etwa halb gesättigten Ammoniaklösung, welche auf 100 cm^3 ungefähr 51 g NH_3, also in 0,033 Litern 17 g = 1 g-Mol. NH_3 enthält, so ergiebt sich bei 0^0 nach der Gleichung $0{,}033\,P = 0{,}0819 . 273$ sogar der Wert von 671 Atm. Wenn dennoch die Gefässe, in denen man solche Lösungen aufbewahrt, nicht zersprengt werden, so liegt dies daran, dass der nach Tausenden von Atmosphären berechnete Binnendruck die einzelnen Teilchen dieser Flüssigkeiten zusammenhält. Der osmotische Druck könnte erst dann zur Geltung kommen und eventuell die Wände der Gefässe zertrümmern, falls diese semipermeabel wären, und man die Gefässe in das Lösungsmittel einsenken würde (s. OSTWALD, *Lehrbuch der allg. Chemie I, S. 673, 1891).*

Wie der osmotische Druck überhaupt zustande kommt, ist eine noch wenig erörterte Frage. Die Aufstellung einer kinetischen Theorie der Lösungen bleibt daher der Zukunft vorbehalten.

2. Kapitel.

Der Dampfdruck der Lösungen.

Der maximale Dampfdruck einer Flüssigkeit lässt sich leicht nach Dalton in Millimetern Quecksilber messen. Man hat nur nötig, eine etwa 80 cm lange und 1 cm weite Glasröhre mit luftfreiem Quecksilber zu füllen, sie in einer Quecksilberwanne umzukehren und alsdann in ihr ein ungefähr 1 cm^3 grosses Fläschchen aufsteigen zu lassen, welches ganz mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt und mit einem lose aufgesetzten Glasstöpsel verschlossen ist. Letzterer wird, wenn das Fläschchen in das barometrische Vakuum gelangt, abgeworfen. Ein Teil der Flüssigkeit verdampft, und der Druck dieses Dampfes drückt das Quecksilber um eine bestimmte Anzahl von Millimetern herab, welche die maximale Dampfspannung der Flüssigkeit bei der Temperatur des Versuchs angiebt. Mit der Ablesung des Quecksilberstandes hat man etwa 10 Minuten zu warten, und ferner ist es nötig, durch wiederholtes Neigen der Röhre ihre Wände gehörig zu benetzen. Die Grösse des barometrischen Vakuums kommt für den gemessenen Dampfdruck nicht wesentlich in Betracht. Sie würde nur das Quantum des entstehenden Dampfes variieren, dessen Gesamtgewicht aber den Stand des Quecksilbers nicht beeinflusst. Das Resultat ist indessen unbrauchbar, wenn das Barometerrohr nicht völlig luftleer bleibt, sowie wenn die in Frage kommende Flüssigkeit Verunreinigungen enthält.

Der Wert der maximalen Dampfspannung einer Flüssigkeit ist ein Mass für die Flüchtigkeit derselben. Bei 16° beträgt sie für Wasser nur 13,5, für Äther dagegen 374 mm.

Die im Barometerrohr gemessene Depression des Quecksilbers fällt nun geringer aus, wenn in der Flüssigkeit eine Substanz gelöst ist. Die sich auf die Dampfdruckverminderung der Lösungen beziehenden Gesetze sind am Ende des vorigen Jahrzehnts von Raoult in Grénoble experimentell ermittelt *(Ztschr. für physik. Chemie, 1888, S. 353)*. Die Arbeiten dieses Forschers waren deshalb erfolgreicher als die seiner Vorgänger (Wüllner, Babo), weil er

von den flüchtigeren Lösungsmitteln ausging und vor allem die Lösungen solcher indifferenter, den galvanischen Strom nicht leitender Substanzen, deren eigner Dampfdruck minimal ist, berücksichtigte: Auf Grund der nach der barometrischen Methode ausgeführten Versuche war RAOULT zu folgenden Sätzen gelangt.

1. Die relative Dampfdruckverminderung $(p - p_1)/p$, wenn p und p_1 die Dampfdrucke des reinen Lösungsmittels bezw. der Lösung bezeichnen, ist von 0^0 bis 20^0 von der Temperatur unabhängig.

2. Sie wächst der Menge der gelösten Substanz proportional, falls die Koncentrationen nicht zu gross sind.

3. Bezieht man sie diesem Proportionalitätsgesetz gemäss auf 1 g-Mol. Substanz, dass in 100 g Lösungsmittel gelöst wäre, so erhält man die molekulare Dampfdruckverminderung

$$\frac{p - p_1}{p} \cdot \frac{m}{l},$$

wenn l die zum Versuch verwendete Substanz in Grammen, und m ihr Molekulargewicht ist. Die molekulare Dampfdruckverminderung ist für die Lösungen der verschiedenen Substanzen, die mit dem nämlichen Lösungsmittel hergestellt sind, konstant, also, wie auch der osmotische Druck, nur durch die vorhandene Anzahl der Molekeln der gelösten Substanzen bedingt.

4. Berechnet man, indem man die Gewichtsmengen der Substanz und des Lösungsmittels durch die zugehörigen Molekulargewichte dividiert, die Anzahl n und N der Molekeln beider, so besteht für alle Lösungsmittel die Gleichung

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{n}{N + n},$$

d. h. die relative Dampfdruckverminderung ist für alle Lösungsmittel gleich dem Verhältnis der Anzahl der Molekeln der Substanz zu der Gesamtzahl der in der Lösung vorhandenen Molekeln der Substanz und des Lösungsmittels.

Falls man auf genauere Bestimmungen des Dampfdruckes, wie sie RAOULT unter Anwendung sehr sorgfältig gereinigter

Materialien, sowie durch kathetometrische Ablesung des Quecksilberstandes und Korrektion desselben erhielt, verzichten will, lässt sich jenes zweite Gesetz, auf das es wesentlich ankommt, durch den nächsten Versuch veranschaulichen. Man fülle vier gleich lange, mit Millimeterskalen versehene Barometerröhren R_1, R_2, R_3 und R_4 (Fig. 23) mit gut gereinigtem Quecksilber und befestige sie gleich weit entfernt in umgekehrter Stellung in einer Wanne *W*. Waren die Luftbläschen gänzlich beseitigt, so müssen die Quecksilberniveaus gleich sein. Alsdann bringe man in drei Fläschchen *F* von beistehender Form, wie sie zur HOFMANNschen Dampfdichtebestimmung dienen, reinen Äther bezw. Lösungen von 12,2 und 24,4 g Benzoësäure auf 100 g Äther. Die Füllung lässt sich am besten in der Weise bewerkstelligen, dass man die Fläschchen an einem Platindraht in die in der Wägeflasche befindlichen Flüssigkeiten einsenkt und sie, nachdem die letzteren eingedrungen sind, schnell mit dem Stöpsel verschliesst. Sind sie äusserlich durch Aufspritzen von Äther gut gereinigt, so lasse man sie der Reihe nach mit dem Stöpsel nach unten in drei jener Röhren, R_2, R_3 und R_4 aufsteigen. Die vierte Röhre R_1 bleibt zur Messung des Luftdrucks reserviert. Nach einiger Zeit haben sich die Quecksilberniveaus konstant eingestellt, und es zeigt sich, dass dieselben, wenn man sie sich durch Linien verbunden denkt, sämtlich in einer geneigten Geraden liegen, wie es die im zweiten Gesetz ausgesprochene Proportionalität verlangt. Obwohl die an den Skalen direkt abgelesenen Zahlen nur als Näherungswerte gelten können, sind sie doch geeignet, zum Verständnis der

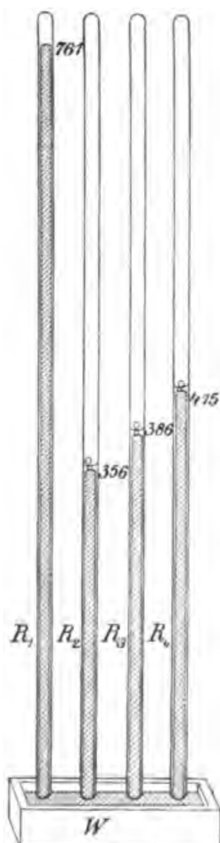




Fig. 23.

RAOULTschen Gesetze beizutragen. Sie mögen daher nebst den Daten zweier anderen Versuche und den sich anschliessenden Berechnungen in der Tabelle VII (siehe S. 78 u. 79) Platz finden.

Die Zahlen in den Kolumnen 7 und 8 lassen das zweite bezw. dritte Gesetz von RAOULT annähernd erkennen. Auch stimmen die in der Kolumne 9 mit denen in 7 leidlich überein, wie es das vierte Gesetz fordert. Die Zahlen der Kolumne 10 sind durch Division der Werte der molekularen Dampfdruckverminderung durch das Molekulargewicht des Lösungsmittels (74 für Äther, 78 für Benzol) erhalten. Sie geben also die relative Dampfdruckverminderung für den Fall an, dass 1 g-Mol. Substanz in 100 g-Mol. Lösungsmittel gelöst wäre, und gleichen für beide Lösungsmittel fast dem Wert $1/(100+1) = 0{,}00999$.

Auf Grund der Formel $(p - p_1)/p = n/(N + n)$ kann nach RAOULT das Molekulargewicht m der gelösten Substanz berechnet werden, und insofern sind die Dampfdruckmessungen geeignet, als Kontrolle der Molekulargewichtsbestimmungen zu dienen. Bezeichnet nämlich M das Molekulargewicht des Lösungsmittels, und L die in der Lösung vorhandene Menge desselben in Grammen, so ist

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{l/m}{L/M + l/m} = \frac{lM}{Lm + lM},$$

folglich

$$m = M \frac{l}{L} \frac{p_1}{p - p_1}.$$

In der Kolumne 11 stehen die aus den Versuchsdaten für Benzoësäure, Salicylsäure und Naphtalin berechneten Molekulargewichte.

Da für äquimolekulare Lösungen desselben Lösungsmittels sowohl der osmotische Druck als auch die relative Dampfdruckverminderung konstant sind, so ist anzunehmen, dass beide Grössen in kausalem Zusammenhang miteinander stehen. In der That hat VAN'T HOFF durch eine thermodynamische Rechnung das eine Gesetz von dem anderen abgeleitet.

Tab. VII.

1		2		3	4	5	6	7
Lösungsmittel		Gelöste Substanz		Versuchstemperatur	Barometerstand	p	p_1	$\frac{p - p_1}{p}$
I. Äther 100 g	}	Benzoësäure	12,2	17,75	761	405	375	0,0740
II. „ „		„	24,4	17,75	761	405	346	0,1456
III. „ „	}	Salicylsäure	13,8	19,00	755	420	388	0,0762
IV. „ „		„	27,6	19,00	755	420	355	0,1547
V. Benzol 100 g		Naphtalin	12,8	21,00	758	85,5	79	0,0762

Auf einfacherem Wege hat OSTWALD *(Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 1891, I, S. 728)*, einer Betrachtungsweise von ARRHENIUS folgend, aus dem Gesetz des osmotischen Druckes das RAOULTsche Gesetz entwickelt. Seine Deduktionen mögen hier kurz wiedergegeben werden. Eine Glocke *g* (Fig. 24), die unten mit einer semipermeablen Membran *m* abgeschlossen und oben mit einem 1 cm weiten Steigrohr versehen ist, enthalte eine Lösung aus N g-Mol. Lösungsmittel und n g-Mol. Substanz und sei in ein mit dem reinen Lösungsmittel gefülltes Gefäss *F* bis *f* eingesenkt. Man stelle sich ferner vor, dass der ganze Apparat auf eine Platte *A* gesetzt und mit einer Glocke *G* überdeckt sei, und dass im Innern derselben ein Vakuum erzeugt würde. Infolge des osmotischen Vorganges möge die Lösung im Steigrohr bis zum Punkte *h* steigen. Der osmotische Druck ist dann nach der Gleichung

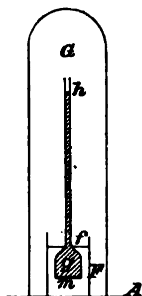


Fig. 24.

$$P = \frac{nRT}{V},$$

wo R = 84700 ist, wenn P in Grammen und V in Kubikcentimetern gemessen wird. Ist nun M das Molekulargewicht des Lösungsmittels, so wiegt die Lösung, da das Gewicht der Substanz wegen des als gering anzunehmenden Koncentrationsgrades zu vernachlässigen ist, MN Gramm, und ist s das spe-

Tab. VII.

8	9	10	11	12
			Molekulargewicht berechnet	sonst gefunden
$\frac{p-p_1}{p} \cdot \frac{m}{l}$	$\frac{n}{N+n}$	$\frac{1}{74(78)} \cdot \frac{p-p_1}{p} \cdot \frac{m}{l}$	$m = M \cdot \frac{l}{L} \cdot \frac{p_1}{p-p_1}$	
0,740	0,0689	0,00999	113	122
0,728	0,1289	0,00984	106	122
0,762	0,0689	0,01030	124	138
0,773	0,1289	0,01040	112	138
0,762	0,0723	0,00977	121	128

cifische Gewicht derselben, welches dem des Lösungsmittels sehr nahe kommt, so muss $V = MN/s\ cm^3$ sein. Mithin ist

$$P = \frac{nsRT}{MN}.$$

Giebt ferner H die Strecke *fh* in cm an, so ist $P = Hs$, und folglich

$$H = \frac{nRT}{MN}.$$

Soll aber der Apparat im Gleichgewicht sein, so ist der Dampfdruck p_1 der Lösung im Punkte *h* gleich dem Dampfdruck p des Lösungsmittels vermindert um das Gewicht der Dampfsäule *fh* von 1 cm^2 Querschnitt. Mithin ist, wenn d das Gewicht eines Kubikcentimeters Dampf bedeutet, $p_1 = p - Hd$ oder $p - p_1 = Hd$. Es wiegen nun v cm^3 Dampf M g, wenn v das Molekularvolumen des Lösungsmittels in Dampfform ist. Also wiegt 1 cm^3 Dampf M/v g, oder, da die Gasgleichung $pv = RT$ anwendbar ist, so ist

$$d = \frac{Mp}{RT}.$$

Setzt man schliesslich in die Gleichung $p - p_1 = Hd$ die Werte für H und d ein, so ergiebt sich

$$p - p_1 = \frac{nRT}{MN} \cdot \frac{Mp}{RT} = \frac{n}{N} p \text{ oder}$$

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{n}{N}.$$

Dies ist aber die von Raoult empirisch gefundene Gleichung unter der Voraussetzung, dass n gegen N sehr klein, die Lösung also sehr verdünnt ist.

Für endliche Koncentrationen hat H einen bedeutend hohen Wert, und es darf daher, weil d nach H sich ändert, der Druck π der Dampfsäule von der Höhe H nicht ohne weiteres $= Hd$ gesetzt werden. Vielmehr ist $\partial\pi = d \, . \, \partial H$, oder da $d = M\pi/RT$ ist, so ist

$$\frac{RT}{M} \cdot \frac{\partial\pi}{\pi} = \partial H.$$

Integriert man diese Gleichung von 0 bis H, so ist

$$H = \frac{RT}{M} \ln \frac{\pi_0}{\pi_H},$$

und hierin ist $\pi_0 = p$ und $\pi_H = p_1$. Aus dem osmotischen Druck hatte man aber

$$H = \frac{nRT}{MN}$$

gefunden. Folglich ist

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p_1} = \frac{nRT}{MN} \text{ oder}$$

$$\ln \frac{p}{p_1} = \frac{n}{N}.$$

Nun aber ist

$$\ln \frac{p}{p_1} = \ln \left(1 + \frac{p - p_1}{p_1}\right) = \frac{p - p_1}{p_1} - \frac{1}{2} \left(\frac{p - p_1}{p_1}\right)^2 + \ldots\ldots = \frac{p - p_1}{p_1}.$$

Somit ergiebt sich

$$\frac{p - p_1}{p_1} = \frac{n}{N}, \text{ oder}$$

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{n}{N + n}.$$

Es ist also die empirische Formel von RAOULT auch theoretisch begründet, und andererseits die Richtigkeit der Formel $PV = RT$, von welcher jene Betrachtung ausging, aufs neue bestätigt.

---

3. Kapitel.

Siedepunkt und Gefrierpunkt der Lösungen.

Beim Sieden einer Lösung verdampft bekanntlich nur das Lösungsmittel und nicht die gelöste Substanz, wofern der Siedepunkt der letzteren ungefähr 130° höher liegt als der des Lösungsmittels. Beim Gefrieren einer Lösung scheidet sich, wie RÜDORFF an einer Magnesiumplatincyanürlösung direkt nachwies, immer nur das Lösungsmittel in fester Form aus, falls die Lösung nicht zu koncentriert ist. Erwägt man nun, dass der Dampfdruck einer Lösung stets geringer ist, als der des Lösungsmittels, so ergiebt sich, dass eine Lösung bei einem höheren Temperaturgrad sieden und bei einem tieferen gefrieren muss, als das reine Lösungsmittel. Denn beim Siedepunkt des Lösungsmittels vermag der Dampfdruck der Lösung den Druck der Luft noch nicht zu überwinden. Damit dies möglich ist, also die Lösung siedet, muss sie bis zu einem höheren Temperaturgrad erhitzt werden. Ferner fängt das Lösungsmittel erst dann an zu gefrieren, wenn der Dampfdruck der Lösung dem Dampfdruck des festen Lösungsmittels gleich ist. Diese Bedingung ist aber erst bei einer Temperatur erfüllt, welche tiefer liegt als der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels. Steht somit der Dampfdruck einer Lösung in innigster Beziehung zu ihrer Siedepunktserhöhung und Gefrierpunkts-

erniedrigung, so wird sich auch erwarten lassen, dass den RAOULTschen Gesetzen des Dampfdrucks gemäss jene beiden Grössen proportional der Koncentration zunehmen und für äquimolekulare, mit dem nämlichen Lösungsmittel bereitete Lösungen gleichen Wert haben.

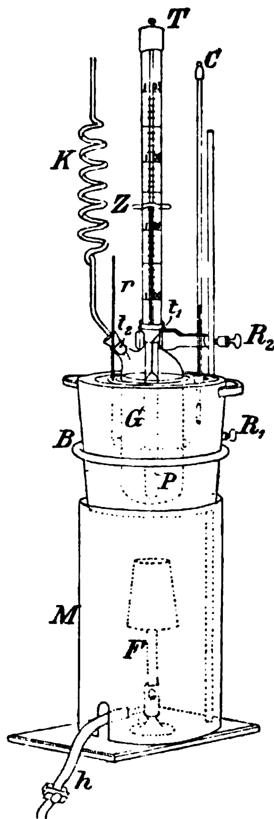


Fig. 25.

In der That hat der Versuch zu diesem Ergebnis geführt, und namentlich gelang es wiederum RAOULT, dieses Problem experimentell zu lösen, indem er vor allem die Lösungen organischer Körper untersuchte und die Resultate auf molekulare Mengen bezog.

Da die Siedepunkts- sowie auch die Gefrierpunktsmethode eine weit genauere und bequemere Bestimmung des Molekulargewichts der gelösten Substanzen gestatten als die Dampfdruckmethode, so sind im Laufe der Zeit zur Bestimmung des Siedepunktes der Lösungen Apparate von grosser Empfindlichkeit und Sicherheit konstruiert. Am meisten sind diejenigen von BECKMANN im Gebrauch *(Ztschr. für physik. Chemie, 4, S. 543 und 2, S. 639)*. Um zu Demonstrationszwecken Siedepunktsmessungen an wässrigen Lösungen auszuführen, eignet sich der Apparat Fig. 25, der mit einigen Abänderungen, die den Zweck haben, die Resultate in grösserer Entfernung erkennen zu lassen, dem BECKMANNschen nachgebildet ist. *B* bedeutet ein $1^1/_2$ Liter grosses Glycerinbad, welches 30 cm oberhalb der Flamme des Brenners *F* auf den Ring R_1 eines Stativs gesetzt ist. *M* ist ein Mantel aus Pappe zum Schutz der Brennerflamme gegen Luftströmungen. In einem der Ringe des Bades *B* ist das Thermometer *C* befestigt, damit man die Temperatur

des Glycerins, das mittels des Rührers r von Zeit zu Zeit in Bewegung zu versetzen ist, kontrollieren kann. Das Siedegefäss G von cylindrischer Form und einem Inhalt von 280 cm^3 ist mit dem 2,5 cm weiten Tubus t_1, an welchem es mittels der Klemme R_2 festgehalten wird, und dem 1,5 cm weiten Tubus t_2 versehen. In t_1 ist mittels eines Korkes das Thermometer T[1]) befestigt. An diesem ist die Siedetemperatur, die sich durch den verschiebbaren Zeiger Z markieren lässt, abzulesen. Das mit Quecksilber gefüllte Gefäss P desselben ist 10 cm lang und hat einen Durchmesser von 1,8 cm. Die Skala umfasst nur drei Grade, von 100° bis 103°. Auf jeden Grad kommen 7 cm Skalenlänge, so dass hundertstel Grade angezeigt werden. Im Tubus t_2 steckt der Kühler K. Er besteht aus 7 Windungen à 5 cm Durchmesser und ist oberhalb des unteren, schräg abgeschliffenen Endes mit einer Öffnung versehen, damit die Dämpfe in den Kühler gelangen können, ohne durch das abfliessende kondensierte Wasser gehindert zu werden.

Beim Gebrauch des Apparates ist folgendes zu beachten. Die Glycerinmenge muss fast bis an die Ringe des Gefässes B reichen, und im Siedegefäss muss die Lösung mit den Ringen in gleicher Höhe stehen. Das Thermometer T ist so tief einzusenken, dass das Niveau des Quecksilbergefässes mit dem der siedenden Flüssigkeit zusammenfällt. Da nur koncentriertere Lösungen genügend hohe Siedepunktserhöhungen zeigen, die Flüssigkeit aber nach Hinzufügung grösserer Substanzmengen an Volumen erheblich zunimmt, so ist es besser, die zu prüfenden Lösungen fertig in den Apparat zu bringen, anstatt die zu lösende Substanz durch den Tubus t_2 in das Lösungsmittel einzuführen. Um eine möglichst gleichmässige Siedetemperatur zu erzielen, also das Stossen der Flüssigkeit, welches durch den Wechsel von Überhitzung und plötzlicher Dampfbildung zu stande kommt, zu vermeiden, genügt es, kurz vor der Siedetemperatur durch t_2 in das Siedegefäss kleinere Stückchen Speckstein zu werfen oder von vornherein in die Lösung eine Anzahl oben zugeschmolzener Kapillarröhrchen zu bringen. Auch ist, um einem Siedeverzug mög-

[1]) Gekauft bei Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin, Rosenthalerstr. 20. Preis M. 18,—.

lichst vorzubeugen, darauf zu achten, dass die Temperatur des Glycerins höchstens 2° höher liegt als der Siedepunkt der Lösung, der sich innerhalb enger Grenzen im voraus beurteilen lässt. Indem man die Flammenhöhe, die, wenn die Siedetemperatur nahezu erreicht ist, höchstens 3 bis 4 cm betragen darf, mittels des Quetschhahnes *h* reguliert und den Rührer *r* wiederholt auf und ab bewegt, lässt sich die Temperatur des Glycerinbades fast konstant machen. Ehe man die Temperatur abliest, muss man, bis die grosse Quecksilbermenge des Thermometers gleichmässig erwärmt ist, die Flüssigkeit etwa 10 Minuten im Sieden erhalten, und wegen der Trägheit des Quecksilberfadens ist es notwendig, wiederholt an das Thermometer zu klopfen. Da ferner der Siedepunkt nach dem jeweiligen Barometerstand wechselt, und sich das Thermometer im Lauf der Zeit etwas ändert, so muss der Siedepunkt des Wassers stets besonders ermittelt werden.

Die mit wässrigen Lösungen von Rohrzucker erhaltenen Resultate ersehe man aus der Tabelle VIII, in welcher l die auf 100 g Wasser kommende Zuckermenge, b den Barometerstand, t_0 den Siedepunkt des Wassers, t denjenigen der Lösung, m das Molekulargewicht des Rohrzuckers (342) und S die auf 100 g Lösungsmittel bezogene molekulare Siedepunktserhöhung angiebt.

Tab. VIII.

1	2	3	4	5	6	7	8
l	b mm	t_0	t	$t - t_0$	$\frac{t - t_0}{l}$	$S = \frac{t - t_0}{l} \cdot m$	$m = S \frac{l}{t - t_0}$
34,2	746	99,85	100,35	0,50	0,01462	5,00	342,0
51,3	746	99,85	100,59	0,74	0,01442	4,93	341,7
68,4	755	99,90	100,95	1,05	0,01535	5,24	341,3
85,5	755	99,90	101,22	1,32	0,01544	5,28	342,0

Aus den Zahlen der Kolumne 6 folgt, dass bei nicht zu koncentrierten Lösungen die Siedepunktserhöhung für je 1 % Rohrzucker konstant ist, also der Siedepunkt proportional der Koncentration steigt. Die Werte für S in der Kolumne 7 beweisen, dass der Siedepunkt äquimolekularer

Lösungen um gleichviel erhöht ist. Hat man mit Hülfe einer Substanz, von welcher m bekannt ist, für ein bestimmtes Lösungsmittel die Konstante S gefunden, so ergiebt sich für eine andere, in demselben Lösungsmittel zu lösende Substanz das Molekulargewicht m nach der Gleichung $1 : m = t - t_0 : S$. In der Kolumne 8 stehen die aus den betreffenden Zahlen für 1 und $t - t_0$ berechneten Werte m, die sich einander sehr nähern und teilweise dem wahren Werte 342 gleich sind. Kommen nicht 100 g, sondern L g des Lösungsmittels in Anwendung, so ist

$$m = 100\,S \cdot \frac{1}{L(t - t_0)}.$$

So umständlich es auch ist, die Siedepunkte wässriger Lösungen während des Vortrags zu ermitteln, so haben dieselben doch ein besonderes Interesse, namentlich mit Bezug auf die Elektrolyte (siehe Kapitel 5). Obige mit Rohrzuckerlösungen ausgeführten Versuche lassen sich auch insofern noch weiter ausnutzen, als man durch Zusatz eines Kubikcentimeters verdünnter, mit Kaliumchlorid versetzter Chlorwasserstoffsäure zur siedenden Lösung die Rohrzuckermolekeln nach der Gleichung



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$$

leicht invertieren, also die Zahl der gelösten Molekeln in kaum einer Minute verdoppeln kann, was eine doppelt so hohe Siedepunktserhöhung zur Folge hat.

Aus letzterer Erscheinung ist ferner zu ersehen, dass bei Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktsmethode nur solche Lösungsmittel anwendbar sind, die auf die gelöste Substanz chemisch nicht einwirken.

Es ist für

	Wasser	Alkohol	Äther	Essigsäure	Äthylacetat	Chloroform
$t_0 =$	100°	78,3°	34,97°	118,1°	72,8°	61,2°
und $S =$	5,2°	11,5°	21,10°	25,3°	26,1°	36,6°.

Da sich wegen der höheren S-Werte mit Lösungen in Alkohol, Äthylacetat oder Chloroform grössere Siedepunktsdifferenzen ergeben, so können in diesen Fällen Thermometer mit kleinerem Quecksilbergefäss benutzt werden. Die Versuche mit jenen

Lösungen lassen sich daher schneller erledigen. Für Demonstrationszwecke reicht der Apparat Fig. 26 aus, der bedeutend einfacher konstruiert ist als der in Fig. 25 dargestellte. Der Kolben des Siedegefässes *G* fasst 200 cm³, sein Hals ist 30 cm lang und 3 cm weit. Er steht in einer mit Asbestwolle ausgelegten Asbestschale *S* und muss, wie Fig. 26 zeigt, mit dem aus dickem wollenen Tuch herzustellenden Mantel *M* umgeben sein, damit etwaiger Luftzug unschädlich gemacht wird. Der Kork *k* trägt die beiden langen Kühlschlangen K_1 und K_2, zwischen deren Windungen angefeuchtetes Fliesspapier zu stecken ist, sowie das Thermometer *T*. Das Quecksilbergefäss des letzteren (50 × 8 mm) ragt so tief in den Kolben hinab, dass seine Spitze das Niveau der 100 g betragenden Menge des Lösungsmittels berührt. Der Quecksilberfaden ist 2 mm breit und daher aus ziemlich weiter Entfernung zu erkennen. Die Skala beginnt bei 30°. Sie erreicht bis 110° eine Länge von 30 cm, so dass die Differenz pro Grad nahezu 4 mm ausmacht, und zehntel Grade noch abgelesen werden können. Den Siedeverzug vermeidet man in der oben (S. 83) angegebenen Weise. Zum Erhitzen ist ein Argandbrenner *B* mit leuchtender Flamme, hohem Schornstein und Regulierhahn zu empfehlen. Zunächst bestimme man den Siedepunkt des Lösungsmittels und füge dann durch den Kolbenhals die zu lösende Substanz hinzu. Tabelle IX enthält die Resultate der Siede-

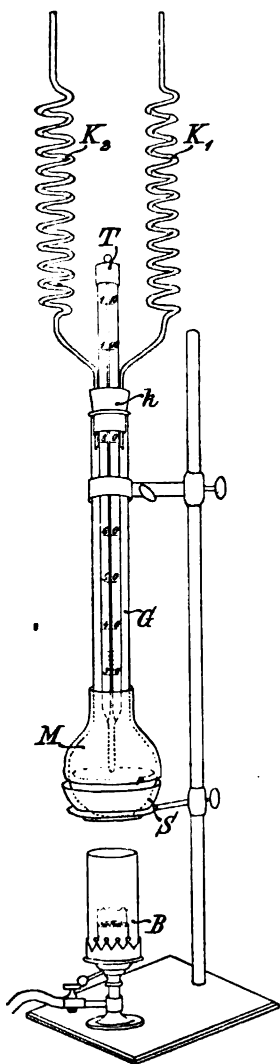


Fig. 26.

punktsbestimmungen von Lösungen des Naphtalins (Mol. Gew. 128) in Äthylacetat.

Tab. IX.

l	t_0	t	$t - t_0$	$\frac{t - t_0}{l}$	$S = \frac{t - t_0}{l} \cdot m$	$m = 26{,}1 \cdot \frac{l}{t - t_0}$
3,2	72,8	73,5	0,7	0,2188	28,00	119,3
6,4	72,8	74,1	1,3	0,2031	25,99	128,5
9,6	72,8	74,7	1,9	0,1979	25,33	125,3

Weit weniger Umsicht als zu den Bestimmungen des Siedepunkts ist zu denen des Gefrierpunkts erforderlich. Schon vor mehreren Jahren hat CIAMICIAN *(Ztschr. für physik. und chem. Unterricht, III, S. 39)* ein Verfahren angegeben, die Gefrierpunktserniedrigung mittels eines Luftthermometers qualitativ zu veranschaulichen. Da sich letzteres jedoch nicht leicht aichen lässt, so ist das Demonstrationsthermometer *T* (Fig. 27[1])) zu empfehlen, das auch zu vielen anderen Zwecken, wie zur Ermittelung der Lösungswärme von Salzen und der specifischen Wärme von Metallen geeignet ist. Das Gefäss desselben ist 14 cm lang und nur 1,5 cm weit. Es ist mit blaugefärbtem Amylalkohol gefüllt. Die Skala hat eine Länge von 60 cm. Sie umfasst 75°, 30° unter und 45° über Null. Die Graddifferenz beträgt also 8 mm, so dass zehntel Grade leicht abzulesen sind. Dieses Thermometer wird in das Gefriergefäss *R* gesetzt, welches die Form eines Reagenzglases hat. Das Niveau der zu prüfenden Lösung in demselben muss dem des Thermometergefässes gleich und vom Rand des Gefriergefässes 3 cm entfernt sein. Die Röhre *R* ist mittels einer Korkscheibe in der Öffnung der Flasche *F* befestigt. Letztere ist mit einer koncentrierten Chlorcalciumlösung, mit Glycerin oder Alkohol

[1]) Angefertigt vom Glasbläser STUHL, Berlin N., Philippstrasse 22. Preis M. 12,—.

gefüllt und in das 5 bis 6 Liter grosse Kältebad *K* eingesenkt. Will man mit dem beschriebenen Apparat, dessen Empfindlichkeit nur eine beschränkte sein kann, annähernd richtige Resultate erhalten, es namentlich vermeiden, dass zu tiefe Temperaturgrade als Gefrierpunkte beobachtet werden, so muss man den aus Nickeldraht gefertigten Rührer *r* während der Abkühlung der Lösung beständig bewegen, bis sich eben das Lösungsmittel in fester Gestalt ausscheidet. Auf keinen Fall darf die Kühlung zu rasch erfolgen, und es ist deshalb darauf zu achten, dass die Temperatur der Chlorcalciumlauge höchstens 2 bis 3° tiefer liegt als der betreffende Gefrierpunkt. Dies lässt sich aber leicht bewerkstelligen, indem man im Kältebad *K* die gehörige Temperatur erzeugt, also je nach den Umständen mit Eiswasser oder einer Kältemischung aus Eis und mehr oder weniger Kochsalz arbeitet.

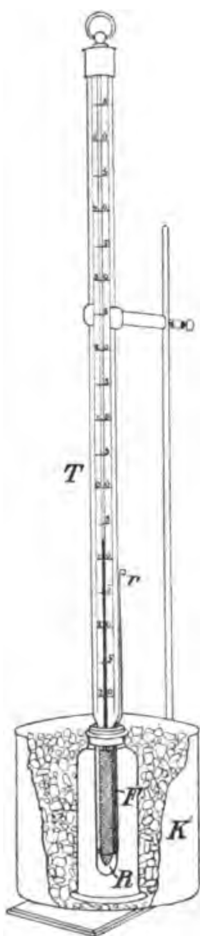


Fig. 27.

Die Ergebnisse einiger Versuche mit Lösungen in Wasser und in Benzol, dessen Gefrierpunkt 5,5° war, sind aus der Tabelle X zu ersehen. Darin bezeichnet l die auf 100 g Lösungsmittel kommende Menge der gelösten Substanz, ϑ den Gefrierpunkt der Lösung, ϑ_0 den des Lösungsmittels, G die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, m (Kolumne 9) das berechnete und m_0 das wahre Molekulargewicht der gelösten Verbindung. Die durch den Versuch gefundenen Gefrierpunkte sind, abgesehen von den Mängeln der Methode, auch deshalb wenig genau, weil zur Erlangung möglichst grosser Temperaturdifferenzen höhere Koncentrationen verwendet wurden. Für Molekulargewichtsbestimmungen dürfen letztere nicht über 0,1 g-Mol. auf 100 g Lösungsmittel hinausgehen.

Tab. X.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Lösungsmittel	Gelöste Substanz	l	ϑ	$\vartheta_0-\vartheta$	$\frac{\vartheta_0-\vartheta}{l}$	$G = m\frac{\vartheta_0-\vartheta}{l}$	G nach Raoult	$m = G\frac{l}{\vartheta_0-\vartheta}$	m_0
Wasser	Rohrzucker	34,2	— 1,8	1,8	0,053	18,13		342,00	
„	„	51,3	— 2,8	2,8	0,054	18,45	18,5	341,60	342,0
„	„	68,4	— 3,8	3,8	0,055	18,81		342,00	
Benzol	Chloroform	11,9	+ 0,2	5,3	0,444	53,01		112,75	
„	„	23,9	— 4,5	10,0	0,419	50,01	51,1	119,50	119,5
„	„	35,8	— 8,5	14,4	0,391	46,72		128,00	
„	Naphtalin	12,8	+ 0,5	5,0	0,391	50,05	50,0	128,00	128,0
„	„	25,6	— 4,0	9,5	0,371	47,19		134,70	
„	Anilin	9,3	+ 0,8	4,7	0,505	46,96	46,3	99,35	93,0
„	„	18,6	— 3,5	9,0	0,484	45,01		103,30	
„	Benzoësäure	6,1	+ 4,2	1,3	0,213	25,98	25,4	234,60	122,0

Man erkennt hieraus deutlich die Analogie zwischen den Erscheinungen des Siedens und Gefrierens der Lösungen. Der Gefrierpunkt sinkt proportional der Koncentration (Kolumne 6), und die Gefrierpunktserniedrigung ergiebt, wenn 1 g-Mol. Substanz in der nämlichen Menge Lösungsmittel (100 g) gelöst wäre, für Lösungen in Wasser den Durchschnittswert 18,5° und für solch ein Benzol den Durchschnittswert 49° (Kolumne 7 und 8). Dass die Gefrierpunktserniedrigung sich ebenfalls nur nach der Anzahl der in einer konstanten Menge des Lösungsmittels vorhandenen Molekeln der Substanz richtet, wird auch dadurch noch veranschaulicht, dass man die 34,2 procentige Rohrzuckerlösung nach der Inversion wieder in den Gefrierapparat bringt, wobei man $\vartheta = -3{,}3^0$ erhält. Die Zahlen der Kolumnen 9 und 10 machen es begreiflich, welch hohe Bedeutung die Gefrierpunkte zur Bestimmung der Molekulargewichte haben, die den Gleichungen gemäss

$$l : m = \vartheta_0 - \vartheta : G$$

oder

$$l : m = (\vartheta_0 - \vartheta)\, L/100 : G,$$

wenn L die jeweilige Gewichtsmenge des Lösungsmittels bezeichnet, berechnet werden.

Was die Abweichungen der bei den Siedepunkts- und Gefrierpunktsbestimmungen ermittelten Zahlen von den theoretischen Werten betrifft, so sind sie nicht allein auf die Ungenauigkeit der Methode zurückzuführen. Auch die mittels der BECKMANNschen Apparate erhaltenen Zahlen weichen oft sehr von den theoretischen Werten ab. Die Grössen $(\vartheta_0 - \vartheta)/l$ der Benzollösungen nehmen mit der Koncentration in der Regel ab. Man erklärt dies durch die wohl begründete Annahme, dass die Molekeln der Substanzen in Benzollösungen teilweise zu Doppelmolekeln vereinigt sind. Die Benzoësäure bildet in Benzol ausschliesslich Doppelmolekeln. Andererseits erweisen sich bei wässrigen Lösungen höherer Koncentrationen sowohl die Siedepunkts- als auch die Gefrierpunktsänderungen grösser, als es der Theorie entspricht. In diesen Fällen müssen die Molekeln der Substanz auf die des Lösungsmittels eine Anziehung ausüben, welche das Verdampfen und Ausfrieren des letzteren erschweren.

---

4. Kapitel.

Zusammenfassung.

Die Versuche mit verdünnten Lösungen haben bisher zu vier ähnlich lautenden Gesetzen geführt, nämlich: Äquimolekulare Lösungen beliebiger Stoffe, die mit gleichen Gewichtsmengen desselben Lösungsmittels hergestellt sind, zeigen gleichen osmotischen Druck, gleiche relative Dampfdruckverminderung, gleiche

Siedepunktserhöhung und gleiche Gefrierpunktserniedrigung, und die Versuchsdaten lassen auch die Umkehrung dieser Gesetze zu. Bei relativ gleicher, im allgemeinen aber geringer Koncentration müssen daher die Grössen P, $(p - p_1)/p$, $t - t_0$ und $\vartheta_0 - \vartheta$ einander proportional, und der Proportionalitätsfaktor darf nur von den Konstanten des Lösungsmittels abhängig sein. Auf theoretischem Wege hat VAN'T HOFF *(Nernst, Theoretische Chemie, 1893, S. 124 u. 126)* die Beziehung des osmotischen Druckes zu den drei anderen Grössen ermittelt und folgende Gleichungen aufgestellt, in denen M das Molekulargewicht des Lösungsmittels, s das specifische Gewicht desselben, T_0 und T'_0 seinen absoluten Siede- bezw. Gefrierpunkt, w und w' seine latente Verdampfungs- bezw. Schmelzwärme pro Gramm und K, K' und K'' die betreffenden, vom Lösungsmittel abhängigen Gesamtkonstanten bedeuten:

$$\text{I.} \quad P = \frac{p - p_1}{p_1} \cdot \frac{819\, s \,.\, T}{M} = \frac{p - p_1}{p_1} T K \text{ Atm.}$$

$$\text{II.} \quad P = (t - t_0) \cdot \frac{41{,}37 \,.\, s \,.\, w}{T_0} = (t - t_0) K' \text{ Atm.}$$

$$\text{III.} \quad P = (\vartheta_0 - \vartheta) \cdot \frac{41{,}37 \,.\, s \,.\, w'}{T'_0} = (\vartheta_0 - \vartheta) K'' \text{ Atm.}$$

Es muss sich folglich die eine Grösse aus der anderen finden lassen. So möge nach den Gleichungen II und III der Wert für P aus einigen früher angegebenen Versuchsdaten berechnet werden. Die Resultate sind aus den beiden folgenden Tabellen XI und XII zu ersehen:

Tab. XI.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Lösungsmittel	Gelöste Substanz	l	V	$t - t_0$	s	w	T_0	K'	$P = (t - t_0) K'$	$P = \frac{0{,}0819\, T_0}{V}$
Wasser	Rohrzucker	51,3	0,6667	0,74	0,959	536,4	373,0	57	42,18	45,82

Tab. XII.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Lösungsmittel	Gelöste Substanz	l	V	$\vartheta_0 - \vartheta$	s	w'	T'_0	K"	$P = (\vartheta_0 - \vartheta) K''$	$P = \frac{0{,}0819\ T'_0}{V}$
Wasser	Rohrzucker	51,3	0,6667	2,8	0,9998	79,0	273,0	11,85	31,89	33,54
Benzol	Chloroform	11,9	1,1494	5,3	0,8700	29,5	278,5	3,76	19,93	19,84
„	„	23,9	0,5747	10,0	0,8700	29,1	278,5	3,76	37,61	33,68

In den Kolumnen 11 beider Tabellen ist P nach der Gleichung $PV = 0{,}0819\ T_0$ bezw. $= 0{,}0819\ T'_0$ Liter-Atm., in welcher V die Zahl der Liter angiebt, die 1 g-Mol. Substanz in Lösung enthalten würden, berechnet. In der That stimmt dieser Wert, wenn man erwägt, dass bei obigen Siedepunkts- und Gefrierpunktsbestimmungen verhältnismässig sehr koncentrierte Lösungen verwendet wurden, mit dem in den Kolumnen 10 verzeichneten, nach jenen van't Hoffschen Formeln ermittelten Wert ziemlich überein.

Es haben sich also aus den Bestimmungen des Siedepunkts und Gefrierpunkts, welche weit genauer ausgeführt werden können als die des osmotischen Druckes, solche Werte für P ergeben, welche der der Gasgleichung entsprechenden Gleichung $PV = RT$ genügen, und somit wird durch die Siedepunkts- und Gefrierpunktsmethode die van't Hoffsche Theorie wiederum bestätigt. Für die Richtigkeit derselben spricht aber ferner auch die Thatsache, dass aus den Siedepunkten und Gefrierpunkten der Lösungen dieselben Molekulargewichte der gelösten Substanzen gefunden werden, zu welchen die Dampfdichtebestimmungen führen.

Noch einen anderen recht überzeugenden Beweis für die Theorie der Lösungen hat van't Hoff gegeben, indem er auf Grund der Gasgleichung durch eine rein thermodynamische Betrachtung für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung Werte ermittelte, die den empirischen gleichkommen. Man denke sich folgenden Kreisprocess. Eine Lösung von n g-Mol. Substanz in einer sehr grossen Anzahl N g-Mol. Lösungsmittel habe die Temperatur ϑ_0. Sie werde auf ϑ° abgekühlt.

Es möge ihr dann noch so viel Wärme entzogen werden, dass N/n g-Mol. Lösungsmittel, also diejenige Menge, auf welche in der ursprünglichen Lösung 1 g-Mol. Substanz kommt, ausfrieren. Dadurch werden N/n . Mω g-cal. bei ϑ° frei, wenn ω die latente Schmelzwärme bei ϑ° ist. Die gefrorene Menge des Lösungsmittels denke man sich ferner aus der Lösung ausgeschieden, auf ϑ_0 erwärmt und bei ϑ_0 zum Schmelzen gebracht. Hierzu werden N/n . Mω' g-cal. aufgenommen, wenn ω' die latente Schmelzwärme des Lösungsmittels bei ϑ_0° ist. Da nun die latenten Schmelzwärmen bei tieferen Schmelzpunkten geringer sind, so ist

$$\frac{N}{n} M \omega < \frac{N}{n} M \omega'.$$

Wird inzwischen die übrige Lösung wieder auf ϑ_0° gebracht, so beträgt das Plus der bei allen jenen Vorgängen zugeführten Wärme

$$\frac{N}{n} M (\omega' - \omega) \text{ g-cal.}$$

Auf Kosten dieser Wärme lasse man die Lösung Arbeit leisten, indem man ihr Gelegenheit bietet, N/n . M g Lösungsmittel durch eine semipermeable Membran osmotisch wieder aufzunehmen. Es ist dann das Anfangsstadium des Kreisprocesses erreicht.

Dieser Kreisprocess ist auch in umgekehrter Richtung möglich. Denn man kann sich vorstellen, dass man bei ϑ_0° aus der Lösung vermöge eines Stempels N/n g-Mol. Lösungsmittel durch eine semipermeable Membran hindurchpresse, bei ϑ_0° gefrieren lasse, nebst der Lösung auf ϑ° abkühle und wieder in die Lösung bringe, in der es schmelze. Würde nun das Ganze auf ϑ_0° erwärmt, so wäre der Kreisprocess wiederum geschlossen, und es wäre statt der aufgewendeten osmotischen Arbeit die Wärmemenge

$$\frac{N}{n} M (\omega' - \omega) \text{ g-cal.}$$

frei geworden.

Da ferner für jene osmotische, im einen Fall abgegebene, im andern Fall aufgewendete Arbeit die Formel

$$PV = 2T'_0 \text{ g-cal.}$$

anwendbar ist, in welcher P die Differenz der osmotischen Drucke der koncentrierteren und verdünnteren Lösung, und V dasjenige Volumen des Lösungsmittels ist, welches osmotisch aufgenommen bezw. ausgepresst wurde, so gilt, falls man nur den ersten Kreisprocess berücksichtigt, die Gleichung

$$2T'_0 : N/n \,.\, M\omega' = \vartheta_0 - \vartheta : T'_0,$$

denn nach dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie verhält sich, wenn Wärme in einem umkehrbaren Kreisprocess Arbeit leistet, der in Arbeit verwandelbare Anteil dieser Wärme zur gesamten zugeführten Wärme wie das Temperaturgefälle zu der absoluten Temperatur, bei welcher das System die Wärme aufnahm. Aus jener Gleichung folgt

$$\vartheta_0 - \vartheta = \frac{2nT'^2_0}{MN\omega'}.$$

Ist aber 1 g-Mol. Substanz in 100 g Lösungsmittel gelöst, so ist

$$\vartheta_0 - \vartheta = \frac{0{,}02\,T'^2_0}{\omega'},$$

worin T'_0 den absoluten Gefrierpunkt des Lösungsmittels und ω', welches sich von ω nur wenig unterscheidet, die latente Schmelzwärme für 1 g desselben bedeutet. Diese für $\vartheta_0 - \vartheta$ gefundene Grösse ist nun identisch mit der empirisch gefundenen Grösse G. Setzt man z. B. für Wasser die Werte $T'_0 = 273$ und $\omega' = 79$ ein, so ist $\vartheta_0 - \vartheta = 18{,}8$, während die Versuche $G = 18{,}5$ ergaben.

Eine entsprechende Gleichung hat van't Hoff für die auf 100 g Lösungsmittel bezogene molekulare Siedepunktserhöhung abgeleitet, nämlich

$$t - t_0 = \frac{0{,}02\,T_0^2}{w},$$

worin T_0 den absoluten Siedepunkt des Lösungsmittels und w die latente Verdampfungswärme ist. Auch diese Gleichung genügt den Ergebnissen der Versuche.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass man aus jenen beiden Gleichungen mit Hülfe der empirischen Werte G bezw. S die Grössen ω und w berechnen kann, und dass sich die so erhaltenen Werte denen der direkten Versuche als gleich erwiesen haben.

Wenn nun eine Theorie von so verschiedenen Seiten her bestätigt worden ist wie die van't Hoffsche, so kann ein Zweifel an der Richtigkeit derselben nicht bestehen. Es darf daher der Satz: Die Substanzen üben in den Lösungen denselben Druck als osmotischen aus, den sie im gleichen Volumen bei der nämlichen Temperatur in Gasgestalt zeigen würden, als ein Naturgesetz gelten, und demnach darf die Avogadrosche Regel auf die Substanzen im gelösten Zustand übertragen werden.

---

5. Kapitel.

Die wässrigen Lösungen der Elektrolyte.

Es ist bereits betont worden, dass die Untersuchungen, welche Raoult zu den genannten, von van't Hoff theoretisch begründeten Gesetzen führten, an Lösungen indifferenter organischer Verbindungen in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln angestellt wurden. Eine grosse Zahl von Substanzen in ihren wässrigen Lösungen, nämlich die Salze, Säuren und Basen, und zwar insbesondere solche anorganischer Natur, zeigt ein von jenen Gesetzen abweichendes Verhalten, welches der allgemeinen Anerkennung der van't Hoffschen Theorie anfangs Schwierigkeiten machte. Die Grössen P, $(p - p_1)/p$, $t - t_0$ und $\vartheta_0 - \vartheta$ erweisen sich nämlich sämtlich höher, als es der Theorie entspricht. Erstere beiden sind indessen nicht genau genug bestimmbar, um eine etwaige Gesetzmässigkeit ihrer Abweichungen deutlich erkennen zu lassen. Denn einerseits ist die Kupferferrocyanidmembran für jene Substanzen bei so hohen Drucken, wie sie sich ergaben, nicht

mehr völlig semipermeabel, andererseits sind die Unterschiede der Dampfspannungen wässriger Lösungen zu gering. Wohl aber haben die Ermittelungen des Siedepunkts und Gefrierpunkts weitere Aufschlüsse gebracht. Zunächst mögen die Resultate einiger nach dem 3. Kapitel ausgeführten Versuche in den Tabellen XIII und XIV zusammengestellt werden, in denen dieselben Bezeichnungen beibehalten sind wie früher.

Tab. XIII.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Substanz auf 100 g Wasser	l	$t - t_0$	$\frac{t - t_0}{l}$	m	$S = m \cdot \frac{t - t_0}{l}$	$i = \frac{S}{5,2}$	$i'' = 1 + (z-1)\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$	$\alpha = \frac{i-1}{z-1}$	$\alpha'' = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$
Natriumchlorid	5,85	0,94	0,160	58,5	9,36	1,80	1,82	0,80	0,82
„	8,80	1,40	0,159		9,30	1,78		0,78	

Tab. XIV.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Substanz auf 100 g Wasser	l	$\vartheta_0 - \vartheta$	$\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{l}$	m	$G = m \cdot \frac{\vartheta_0 - \vartheta}{l}$	$i' = \frac{G}{18,5}$	$i'' = 1 + (z-1)\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$	$\alpha' = \frac{i'-1}{z-1}$	$\alpha'' = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$
Natriumchlorid	5,83	3,5	0,598	58,50	34,98	1,89	1,82	0,89	0,82
„	8,80	5,2	0,591		34,51	1,87		0,87	
Kaliumchlorid	6,00	2,7	0,442	74,58	32,97	1,78	1,86	0,78	0,86
„	10,00	4,4	0,440		32,81	1,77		0,77	
Calciumchlorid $CaCl_2 . 6$ aq.	21,90	5,2	0,237	219,98	51,90	2,69	2,50	0,84	0,75

Wie man aus den Zahlen der Kolumnen 4 ersieht, nehmen wiederum die Werte $t - t_0$ und $\vartheta_0 - \vartheta$ für jede Substanz proportional der Koncentration zu. Auch stimmen die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen G (Kolumne 6) für die Lösungen von Natrium- und Kaliumchlorid überein. Ver-

gleicht man aber die Werte S und G mit denen der Tabellen VIII und X, so zeigen sie sich sämtlich grösser als dort. Welches Multiplum sie von den Normalwerten 5,2 bezw. 18,5 sind, erfährt man, wenn man sie durch 5,2 bezw. 18,5 dividiert. Die so erhaltenen Zahlen (Kolumne 7) hat VAN'T HOFF mit i bezeichnet. Es hat sich nun herausgestellt, dass die Werte i für jede einzelne Substanz bei wachsender Verdünnung zunehmen und schliesslich in die ganzen Zahlen 2, 3, 4 .... übergehen, und dass sie ferner für Stoffe von ähnlicher Zusammensetzung gleich sind, nämlich für die Säuren $\overset{I}{H}\overset{I}{A}$, die Basen $\overset{I}{B}\overset{I}{O}H$ und die Salze $\overset{I}{A}\overset{I}{B}$ die Zahl 2, für die Säuren $\overset{I}{H}_2\overset{II}{A}$, die Bassen $\overset{II}{B}(\overset{II}{OH})_2$ und die Salze $\overset{I}{A}_2\overset{II}{B}$ und $\overset{II}{A}\overset{I}{B}_2$ die Zahl 3 ergeben, und zwar ist es hierbei gleichgültig, ob die i-Werte nach der Methode des osmotischen Drucks oder derjenigen des Dampfdrucks, Siedepunkts oder Gefrierpunkts ermittelt werden. Da die Grössen $(p - p_1)/p$, $t - t_0$ und $\vartheta_0 - \vartheta$ den P-Werten proportional sind, so musste VAN'T HOFF die allgemeine Gleichung in der Form

$$PV = iRT$$

schreiben. Die Lösungen aller jener Substanzen verhalten sich demnach so, wie wenn eine grössere Anzahl von Molekeln vorhanden ist, als der Koncentration entsprechen würde.

Um diese Erscheinungen zu erklären, lag es hinsichtlich der Analogie der Lösungen und Gase nahe, eine Dissociation der Molekeln der gelösten Substanzen anzunehmen. Hatte man doch auch die Anomalien gewisser Gase, wie Stickstoffperoxyd und Phosphorpentachlorid, die gegen die AVOGADROsche Regel einen zu hohen Druck zeigen, durch die Annahme einer Dissociation befriedigend erklärt. Indessen hätte man sich wohl schwerlich dazu entschlossen, diesen Ausweg für die Lösungen zu benutzen, wenn nicht die betreffenden Substanzen gleichzeitig Elektrolyte wären, und die Theorie der Elektrolyse nicht auch jene Forderung gestellt hätte. In der That treten die abnormen Siedepunkts- und Gefrierpunktserscheinungen nur auf, wenn die Lösungen den galvanischen Strom leiten. Die Lösungen von Natriumacetat in Äther und von Kaliumchlorid

in Alkohol verhalten sich gerade so normal, wie die wässrigen Lösungen von Zucker oder Harnstoff, d. h. der Faktor i ist $= 1$. Sobald aber jene Salze in Wasser gelöst, also Stromleiter geworden sind, nimmt der Faktor i bei gehörigen Verdünnungen den Wert 2 an.

Arrhenius gebührt das Verdienst, auf diesen Umstand zuerst, und zwar im Jahre 1887, hingewiesen zu haben *(Ztschr. für physik. Chemie, 1887, S. 630)*, und seine Theorie der elektrolytischen Dissociation fand ihre hauptsächlichste Stütze dadurch, dass sich die aus der Leitfähigkeit abgeleiteten Werte von i den van't Hoffschen nahezu gleich zeigten. Die Zahl i giebt offenbar das Verhältnis der Anzahl der in der Lösung wirklich vorhandenen Molekeln zu derjenigen Zahl an, in welcher die Molekeln hätten vorhanden sein müssen, wenn keine Dissociation eingetreten wäre. Wenn nun n g-Mol. Substanz abgewogen und in Wasser gelöst werden, wenn ferner der Dissociationskoëfficient α den Bruchteil von n bezeichnet, der die Dissociation erfährt, und z die Zahl der Teilmolekeln bedeutet, in welche eine Molekel der Substanz zerfällt, so befinden sich in der Lösung $n - n\alpha$ ganze Molekeln und $zn\alpha$ Teilmolekeln. Mithin ist

$$i = \frac{n - n\alpha + zn\alpha}{n} = 1 + (z - 1)\alpha,$$

und da $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$ ist, wenn λ die molekulare Leitfähigkeit bei endlicher, und λ_∞ die bei unendlicher Verdünnung darstellt, so folgt aus der Leitfähigkeit der Lösungen

$$i = 1 + (z - 1)\frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

In den Kolumnen 8 der Tabellen XIII und XIV sind diese i″ genannten Werte angeführt. Sie sind denen in den Kolumnen 7 nahezu gleich, und die Übereinstimmung wäre noch vollkommener, wenn S und G mit Hülfe verdünnterer Lösungen festgestellt wären. Dasselbe gilt von den Werten für α, wenn sie einerseits mit Hülfe der van't Hoffschen Faktoren i nach der Gleichung

$$\alpha = \frac{i - 1}{z - 1},$$

andererseits nach der Gleichung $\alpha = \lambda / \lambda_\infty$ berechnet werden (s. Kolumnen 9 und 10). Was die sachliche Bedeutung der Grössen α anbetrifft, so sei daran erinnert, dass der hundertfache Wert von α die Anzahl der Molekeln der Substanz angiebt, die von je 100 Molekeln dissociiert sind. Die Zahl 0,89 für Natriumchlorid besagt also, dass in der betreffenden Lösung 89 % der Molekeln zerfallen sind. Die Teilmolekeln einer binären Substanz müssen nun unbedingt mit den Ionen identisch sein, und aus der Übereinstimmung der nach obigen beiden Methoden ermittelten i-Werte muss die Identität der Teilmolekeln und Ionen auch für sämtliche anderen elektrolytischen Substanzen gelten. Auch spricht hierfür die aus den Tabellen XIII und XIV zu ersehende Erscheinung, dass der Dissociationsgrad mit der Koncentration abnimmt, wie auch aus den Thatsachen der Leitfähigkeit gefolgert werden muss.

Arrhenius hat also das besondere, von dem van't Hoffschen Gesetz auf den ersten Blick abweichende Verhalten der wässrigen Lösungen der Elektrolyte im Sinne jenes Gesetzes selbst erklärt und auf diese Weise nicht allein die Gültigkeit der Avogadroschen Regel für elektrolytische Lösungen, sondern auch die Richtigkeit seiner Dissociationstheorie bewiesen.

III. Abschnitt.

Die osmotische Theorie des Stromes der Voltaschen Ketten.

In den beiden ersten Abschnitten hat sich eine Reihe von Sätzen ergeben, deren Richtigkeit fast ausschliesslich durch den Versuch erwiesen ist. Auf Grund dieser Sätze hat NERNST seine osmotische Theorie über die Entstehung des elektrischen Stromes in den VOLTAschen Ketten aufgestellt. Dieselbe soll nebst ihren weiteren Folgerungen in diesem Abschnitt erörtert werden.

---

1. Kapitel.

Die Flüssigkeitsketten.

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass sich bei der Berührung von Leitern zweiter Ordnung elektrische Differenzen geltend machen. Indessen war nicht einzusehen, dass der blosse Kontakt die Ursache dieser Erscheinungen sein sollte.

Die Entstehung einer Potentialdifferenz zwischen zwei verschieden koncentrierten Lösungen desselben Elektrolyten

erklärt NERNST dadurch, dass sich die vom osmotischen Druck getriebenen Ionen mit verschiedener Geschwindigkeit bewegen, mithin in der einen Lösung die Kationen, in der anderen die Anionen im Überschuss auftreten. Da aber die Ionen die Träger elektrischer Ladungen sind, so findet in der einen Lösung eine Anhäufung positiver, in der anderen eine solche negativer Elektricität statt; und bringt man in die beiden Lösungen zwei indifferente Elektroden, die man durch einen Schliessungsbogen verbindet, so muss in letzterem infolge des Ausgleichs beider Elektricitäten ein Strom entstehen. Derartige Ketten hat man Flüssigkeitsketten genannt.

Die Potentialdifferenz derselben hat NERNST unter jenen Voraussetzungen in einer Abhandlung berechnet, welche H. v. HELMHOLTZ im Jahre 1889 der Akademie der Wissenschaften *(Sitzungsber. der Kgl. preuss. Akad. d. Wiss., 1889, S. 83)* vorlegte. Da diese theoretischen Erörterungen die Basis der modernen Stromtheorie bilden, so ist eine kurze Wiedergabe derselben nötig. Der Einfachheit wegen werde angenommen, dass der Elektrolyt aus zwei einwertigen Ionen bestehe, deren Wanderungsgeschwindigkeiten u und v seien. Ferner sei p_1 der osmotische Partialdruck der Kationen in der koncentrierten, p_2 der der Anionen in der verdünnten Lösung. Falls die an einem g-Atom eines einwertigen Ions haftende Elektricitätsmenge von 96500 Coulomb durch die Kette fliessen sollte, müssen $u/(u+v)$ g-Atome Kationen mit dem Strom und $v/(u+v)$ g-Atome Anionen gegen den Strom transportiert werden. Denn wenn unter dem Einfluss der der Anode durch den Schliessungsbogen zugeleiteten Elektricität $v/(u+v)$ g-Atome Anionen aus der einen Lösung in die andere geführt werden, so bleiben in der ersteren $v/(u+v)$ g-Atome Kationen zurück. Zu ihnen müssen also $u/(u+v)$ g-Atome Kationen aus der zweiten Lösung hinzukommen, damit in der ersten Lösung $(u+v)/(u+v) = 1$ g-Atom Kationen die Kathode erreichen. Ebenso müssen $v/(u+v)$ g-Atome Anionen zur Anode gelangen, damit hier im ganzen $(u+v)/(u+v) = 1$ g-Atom Anionen vorhanden sind. Sowie nun das Volumen V einer g-Molekel eines Gases, wofern es allmählich von dem Druck p_1 auf p_2 sinkt, auf Kosten der von aussen aufgenommenen Wärme die Arbeit

$$\int_{p_1}^{p_2} V\,dp$$ [1])

zu leisten vermag, so muss dadurch, dass das ein g-Atom Kationen enthaltende Volumen V einer Lösung vom osmotischen Druck p_1 auf p_2 sinkt, gleichfalls die Arbeit $\int_{p_1}^{p_2} V\,dp$ verfügbar werden. Daher leisten $u/u+v$ g-Atome Kationen die Arbeit

$$\frac{u}{u+v}\int_{p_1}^{p_2} V\,dp,$$

und da $pV = RT$ ist, so ist jene Arbeit

$$\frac{u}{u+v} RT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p}$$

oder gleich

---

[1]) Man nehme an, dass 1 g-Mol. eines Gases bei einer gewissen Temperatur und dem Drucke von 5 Atm. den Raum von 8 Litern ausfülle, und dass das Gefäss die Form eines liegenden Prismas von 80 cm Länge, 10 cm Breite und 10 cm Höhe habe. Man lasse nun so viel Gas entweichen, bis der Druck noch 4 Atm. ausmacht. Die ausgetretene Gasmasse umfasst dann den Raum von 8 Litern bei 1 Atm. Während des Austretens leistet das Gas eine gewisse Arbeit. Es hebt nämlich die auf 800 cm^2 liegende Luft 10 cm hoch, d. h. es leistet die Arbeit von $1033 \cdot 800 \cdot 10$ g . cm $= 103{,}3 \cdot 8$ kg . dcm $= 8$ Liter-Atmosphären. Entweicht nochmals dieselbe Gasmenge, so ist der restierende Gasdruck noch 3 Atm., und die gesamte Arbeit ist $8\,(5 - 3) = 16$ Liter-Atmosphären. Allgemein muss also 1 g-Mol. eines Gases, welches in dem Raum von V Litern unter dem Druck von p_1 Atm. steht und von dem Druck p_1 auf p_2 fällt, die Arbeit

$$\int_{p_1}^{p_2} V\,.\,dp \text{ Liter-Atmosphären}$$

leisten.

$$\frac{u}{u+v} RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Um aber $v/u+v$ g-Atome Anionen von dem Druck p_2 auf p_1 zu heben, ist die Arbeit

$$\frac{v}{u+v} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

aufzuwenden. Die von der osmotischen Energie insgesamt verfügbare Arbeit ist daher

$$\frac{u-v}{u+v} RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Soll nun diese Arbeit ganz in die elektrische Energie $96500 . \pi$ übergehen, wenn π die Potentialdifferenz der Flüssigkeitskette bedeutet, so ist

$$96500\,\pi = \frac{u-v}{u+v} RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Darin ist $R = 2$ g-cal. $= 2 . 4{,}18 . 10^7$, 1 Coulomb $= 10^{-1}$ und 1 Volt $= 10^8$ absol. Einheiten. Mithin ist

$$\pi = \frac{2 . 4{,}18 . 10^7}{96500 . 10^{-1} . 10^8} \cdot \frac{u-v}{u+v} \cdot T \ln \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt},$$

$$= 0{,}0000866 \frac{u-v}{u+v} T . \ln \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt},$$

$$= 0{,}0002 \frac{u-v}{u+v} T \log \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt}.$$

Damit also zwischen zwei verschieden koncentrierten Lösungen eines Elektrolyten eine Potentialdifferenz zu stande kommt, müssen nicht nur p_1 und p_2, sondern auch u und v verschieden sein, und zwar geht der Strom von der koncentrierten zur verdünnten Lösung, wenn $u > v$ ist, im andern Fall umgekehrt. Für die Säuren ist u stets grösser als v. Eine Flüssigkeitskette aus einer normalen und einer 0,001 normalen Chlorwasserstoffsäure würde bei 17° die Potentialdifferenz

$$\pi = 0{,}0002 \frac{0{,}00352 - 0{,}00069}{0{,}00352 + 0{,}00069} \cdot 290 . 3 = 0{,}117 \text{ Volt}$$

haben. Enthält der Elektrolyt mehr als zwei Ionen, und ist die Wertigkeit derselben n_1 und n_2, so ist obige Gleichung komplicierter, nämlich

$$\pi = 0{,}0002 \frac{\frac{u}{n_1} - \frac{v}{n_2}}{u + v} T \log \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt},$$

und wenn $n_1 = n_2 = n$ ist, so ist für einen Elektrolyten aus zwei n-wertigen Ionen

$$\pi = \frac{0{,}0002}{n} \cdot \frac{u - v}{u + v} T \log \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

Eine ganz allgemeine Gleichung, die auch den Fall in sich schliesst, dass sich zwei verschiedene Elektrolyte berühren, ist von Planck aufgestellt. Doch möge hievon abgesehen werden.

Dagegen ist hervorzuheben, dass Nernst seine Theorie der Flüssigkeitsketten durch das Experiment in weiterem Umfange bestätigt hat. Somit leistet in einer derartigen Kette osmotische Energie elektrische Arbeit. Chemische Energie kommt hierbei nicht in Frage. Man könnte nun erwarten, dass der Strom dieser Ketten bis zum Ausgleich der osmotischen Drucke beider Lösungen anhielte. Indessen müssten dann die Ionen ihre Ladungen an die Elektroden dauernd abgeben. Da sich aber zwischen den Kationen und den Anionen sehr bald eine elektrostatische Anziehung geltend macht, welche von der meist nur schwachen elektromotorischen Kraft der Kette nicht überwunden werden kann, so muss der Strom der letzteren sehr bald aufhören.

Wegen der geringen Werte der Potentialdifferenzen der Flüssigkeitsketten möge von einer experimentellen Demonstration derselben abgesehen werden.

---

2. Kapitel.

Die Koncentrationsketten.

Werden zwei Stäbe aus demselben Metall als Elektroden in zwei verschieden koncentrierte, sich berührende Lösungen eines seiner Salze gebracht, so entsteht eine Koncentrationskette. Eine solche liefert einen bis zum Ausgleich der Koncentrationen dauernden Strom, und zwar dadurch, dass die Kationen an der Elektrode der koncentrierten Lösung unter Abgabe ihrer elektrischen Ladungen den metallischen Zustand annehmen und daher diese Elektrode positiv laden, während die Atome der anderen Elektrode als Kationen in Lösung gehen. Wie früher auseinandergesetzt wurde, ist die Ionisierung dieser Atome mit Änderungen der Energie verknüpft. Die in den Elektrolyten eintretenden Kationen führen positive elektrische Ladungen mit sich. Die Elektrode, von der sie sich lösen, wird also negativ geladen, denn positive Elektricität kann nicht ohne ein gleiches Quantum negativer entstehen. Dieser Vorgang wird anschaulich, wenn man ihn mit dem der rein mechanischen Lösung eines festen Körpers vergleicht. Sowie letzterer, um in den flüssigen Zustand überzugehen, der Umgebung Wärme entzieht und daher, so zu sagen, Kälte hinterlässt, so nehmen die sich ionisierenden Metallatome die erforderlichen positiven elektrischen Ladungen auf, und negative elektrische Ladungen bleiben in der Elektrode zurück.

Wie in einer elektrolytischen Zelle, deren Elektroden man von aussen den Strom zuführt, so werden auch in einer galvanischen Kette die Elektroden Kathode und Anode genannt, je nachdem sich die Kationen oder Anionen zu ihnen begeben, und der (positive) Strom nimmt seinen Weg auf jeden Fall von der Kathode durch den Schliessungsbogen zur Anode. Hält man hieran fest, so ist ein Irrtum in der Anwendung der Begriffe positiver und negativer Pol leicht zu vermeiden. Der positive Pol einer galvanischen Kette ist derjenige, an welchen die Kationen herantreten, und der positive Pol einer Stromquelle ist an diejenige

Elektrode einer Zersetzungszelle anzulegen, von welcher sich mit dem Strom die Kationen nach der anderen Elektrode bewegen sollen. Stets hat der positive Strom dieselbe Richtung als die Kationen, sowohl in der Stromquelle als auch in der Zersetzungszelle. Weil die Kationen sich an der Kathode entladen, so heisst letztere auch Ableitungselektrode, und falls die Anionen das Anodenmetall lösen, bezeichnet man die Anode auch als Lösungselektrode.

In einer Koncentrationskette kommen nun drei einzelne Potentialdifferenzen in Betracht, von denen die eine zwischen den beiden Lösungen und die beiden andern an der Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt auftreten. Nernst hat auch die Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyt berechnet und die Entstehung derselben erklärt. Zu dem Zweck führte er (in der erwähnten Abhandlung, sowie *Ztschr. für physik. Chemie, 1889, S. 129)* den Begriff der elektrolytischen Lösungstension ein. Sowie eine Flüssigkeit an der Oberfläche solange verdampft, bis der erzeugte Dampfdruck der Verdampfungstension der Flüssigkeit gleich ist, so muss sich, da Verdampfung und Lösung analoge Vorgänge sind, ein Salz im Wasser in solcher Menge lösen, bis der osmotische Druck der Lösung der dem betreffenden Salz eigentümlichen Lösungstension das Gleichgewicht hält. Ebenso aber wohnt nach Nernst jedem Metall eine nur durch seine chemische Natur bedingte Kraft inne, Metallatome als Ionen in Lösung zu bringen. Diese als Lösungstension bezeichnete Kraft sucht sich geltend zu machen, wenn das Metall in einen Elektrolyten eingesenkt wird, und zwar um so mehr, je weniger Kationen in der Lösung bereits vorhanden sind. Ist P die Lösungstension eines Metalles, p der osmotische Druck der in der Lösung befindlichen Kationen, so sind drei Fälle zu unterscheiden. Es kann erstens $P > p$ sein. Das Metall verhält sich dann wie eine Salzmasse, welche der ungesättigten Salzlösung zugefügt wird. Es sucht also Kationen in die Lösung zu befördern, und da mit diesen positive elektrische Ladungen transportiert werden, während die gleiche Menge negativer Elektricität im Metall zurückbleibt, so erhält der Elektrolyt ein positives, und das Metall ein negatives

Potential. So sehr aber der Wert von P den von p übertreffen mag, so kann infolge des blossen Eintauchens des Metalles in den Elektrolyten die Anzahl der sich neu bildenden Kationen nur gering sein. Denn an der Grenzfläche zwischen dem Metall und dem Elektrolyten sammeln sich wegen der elektrostatischen Anziehung der Kationen seitens des negativ geladenen Metalles die Kationen an und arbeiten so der Lösungstension entgegen. Jedoch kann sich letztere von neuem äussern, sobald die freien Elektricitäten durch einen Schliessungsbogen abgeleitet werden, und sie würde dann in dem angegebenen Sinne so lange fortwirken, bis p den Wert von P erreicht hätte.

Liegt der zweite Fall vor, dass $P = p$ ist, so kommt es überhaupt nicht zu einer Potentialdifferenz.

Wenn endlich drittens $P < p$ ist, so entspricht das Metall einer festen Salzmasse, welche man in die übersättigte Salzlösung bringt. Nunmehr geben einige Kationen ihre Ladungen an das Metall ab. Dieses ladet sich folglich positiv, und der Elektrolyt nimmt ein negatives Potential an. Der Vorgang dauert wiederum nur kurze Zeit, bis das positiv geladene Metall die weiter ankommenden Kationen abstösst.

Nach der Nernstschen Theorie sind also die Lösungstension eines Metalles und der osmotische Druck analoge Begriffe. Unter dieser Voraussetzung lässt sich erwarten, dass die Potentialdifferenz $\mathfrak{p}$ zwischen einem Metall und der Lösung eines seiner Salze bei einer bestimmten Temperatur nur von dem Verhältnis P/p abhängt. Auf ähnliche Weise, wie es bei den Flüssigkeitsketten auseinandergesetzt wurde, ergiebt sich die Formel

$$\mathfrak{p} = \frac{0{,}0002}{n} T \log \frac{P}{p} \text{ Volt} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

wenn n die Valenz des Kations ist, und $\mathfrak{p}$ in der Richtung vom Metall zur Lösung angenommen wird.

Für eine Koncentrationskette von der Form


M/MS conc./MS verd./M,

wenn S das Anion bezeichnet, berechnet sich nunmehr die

gesamte Potentialdifferenz π aus der algebraischen Summe der drei einzelnen Potentialdifferenzen nach der Gleichung

$$\pi = \frac{0{,}0002}{n} T \left[\log \frac{P}{p_1} + \frac{u-v}{u+v} \log \frac{p_1}{p_2} - \log \frac{P}{p_2}\right] \text{Volt}$$

$$= -\frac{0{,}0002}{n} \cdot \frac{2v}{u+v} \cdot T \log \frac{p_1}{p_2} \text{Volt} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 3)$$

Ist die Bedingung der vollständigen Dissociation der Elektrolyten, wie sie bei der Berechnung von π vorausgesetzt ist, nicht erfüllt, so lautet die allgemeine Formel

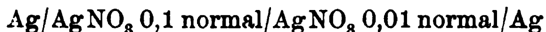
$$\pi = -0{,}0002 \cdot \frac{i}{n} \cdot \frac{v}{u+v} \cdot T \log \frac{p_1}{p_2} \text{Volt} \quad \ldots\ldots \quad 4)$$

worin i der van't Hoffsche Faktor ist. Für $u = v$ nimmt sie die einfachere Form

$$\pi = -0{,}0001 \frac{i}{n} T \log \frac{p_1}{p_2} \text{Volt} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 5)$$

an. Ist $u > v$, so ist π kleiner, ist $u < v$, so ist π grösser, als die Formel 5) angiebt. Im allgemeinen aber sind diese Abweichungen gering. Das Minuszeichen in obigen Formeln bedeutet, dass innerhalb der Koncentrationskette der Strom von der verdünnten zur koncentrierten Lösung geht, so dass die Elektrode der letzteren zur Kathode, die der ersteren zur Anode wird.

Die Richtigkeit der Formel 4) ist von verschiedenen Forschern auf mehrfache Weise experimentell bestätigt. Von den vielen derartigen Versuchen möge nur einer zur weiteren Erläuterung jener Formel angegeben werden. Für die Kette


$Ag/AgNO_3$ 0,1 normal/$AgNO_3$ 0,01 normal/Ag

ist $n = 1$, $u = 52$, $v = 58$, $i = 1{,}87$. Bei 18^0 muss demnach

$$\pi = -0{,}0002 \cdot \frac{1{,}87}{1} \cdot \frac{58}{52+58} \cdot 291 \log 10 = -0{,}0574 \text{ Volt}$$

sein. Nernst fand 0,055 Volt, ein Resultat, das in Anbetracht der Unsicherheit der Werte von u und v wohl befriedigt.

Die Entstehung des Stromes in dieser Kette hat man sich folgendermassen vorzustellen. In Fig. 28 seien K und A die beiden Silberelektroden und ab die Grenzfläche der beiden Silbernitratlösungen L und l. Ist die Kette offen, so besitzen K und A, weil P einen sehr geringen Wert hat (s. 5. Kap.), ein positives Potential, welches aber nach der Formel 2) für K grösser sein muss als für A. Es muss daher beim Schluss der Kette ein Strom von K durch den Schliessungsbogen nach A gehen. Nunmehr scheiden sich an K Silberionen ab, indem sie ihre Ladungen an K abgeben. An A dagegen

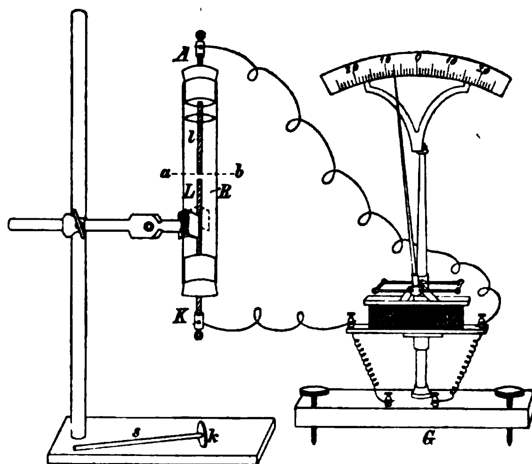
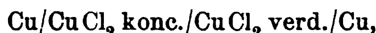


Fig. 28.

nehmen die Atome der Elektrode unter dem Einfluss der aus der koncentrierten Lösung zuströmenden NO_3-ionen positive Ladungen an und werden Ionen, während negative Elektricität in den Leitungsdraht abfliesst. Für je 108 Gew.-Teile Silber, welche an K abgeschieden werden, werden 108 Gew.-Teile Silber von A gelöst. Der Vorgang dauert bei allmählicher Abnahme der elektromotorischen Kraft der Kette so lange, bis sich die Koncentrationen der Lösungen ausgeglichen haben, also die osmotische Energie vollständig erschöpft ist.

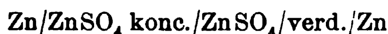
Die nach der Fig. 28 getroffene Versuchsanordnung reicht aus, den Koncentrationsstrom mit Hülfe eines besseren Gal-

vanoskops nachzuweisen. Man fülle das 15 cm lange und 2,5 cm weite Glasrohr *R* bis *ab* mit einer normalen Silbernitratlösung, schichte auf dieselbe mittels des Glasstabes *s*, an dessen Ende die Korkscheibe *k* angekittet ist, Wasser auf, senke die Elektrode *A* ein und schalte in den Stromkreis das Vorlesungsgalvanoskop *G*[1]) ein, welches einen mit einer vertikalen hölzernen Nadel versehenen Winkelmagneten enthält. Die Nadel giebt einen deutlichen Ausschlag in der der Theorie entsprechenden Richtung. Noch kräftiger ist der Ausschlag der Kette



$$Cu/CuCl_2 \text{ konc.}/CuCl_2 \text{ verd.}/Cu,$$

weil sich vom Kupferchlorid sehr koncentrierte Lösungen herstellen lassen. Auch die Kette



$$Zn/ZnSO_4 \text{ konc.}/ZnSO_4/\text{verd.}/Zn$$

ist zur Demonstration zu empfehlen. Hier nehmen die Elektroden wegen der starken Lösungstension des Zinks vor dem Stromschluss negative Potentiale an. Indessen ist das von *A* grösser als das von *K*, und infolge dieser Differenz gehen von *A* aus Zinkionen in Lösung, während sich an *K* Zink ausscheidet, wenn p_2 klein genug ist.

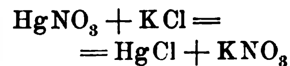
In baumartig verzweigter Gestalt erhält man eine derartige Metallausscheidung, wie Fig. 29 zeigt, und zwar schon nach zwei Stunden, wenn man einen etwa 12 cm hohen Cylinder zur Hälfte mit koncentrierter Zinnchlorürlösung füllt und nach dem Aufschichten von Wasser einen langen Zinnstab axial anbringt. Derselbe vertritt hier beide Elektroden und zugleich den äusseren Schliessungsbogen. Die Figur lässt den Metallverlust an seinem oberen Ende wohl erkennen.

Sehr deutlich wird die Wirkung des Koncentrationsunterschiedes der Lösungen durch folgende Kette veranschaulicht.

---

[1]) Dieses Galvanoskop ist von KEISER & SCHMIDT, Johannisstr. 20 für M. 55 zu beziehen. Das für die meisten der folgenden Versuche, bei denen schwächere Ströme nachzuweisen sind, verwendete Instrument hat einen Widerstand von 9,6 Ohm und ist so empfindlich, dass ein Strom von 0,000226 Amp. einen Ausschlag um einen Grad der Skala bewirkt.

In dem H förmigen Rohr (Fig. 30) befinden sich die Quecksilberelektroden A und K, die mittels eingeschmolzener Platindrähte mit dem Leitungsdraht zu verbinden sind. Das schräg gerichtete Verbindungsstück der Schenkel S_1 und S_2 enthält einen Pfropfen p aus Glaswolle. Wird bis mn eine kalt gesättigte Lösung des käuflichen krystallisierten Merkuronitrats eingefüllt, so bleibt, da $p_1 = p_2$ ist, die Galvanoskopnadel in Ruhe. Bringt man aber nach und nach in den Schenkel S_1 koncentrierte Kaliumchloridlösung und bald darauf zur Wiederherstellung des Gleichgewichts in den Schenkel S_2 das entsprechende Volumen Merkuronitratlösung, so schlägt die Nadel aus, und dies um so mehr, je mehr Kaliumchlorid angewendet wird. Nach der Gleichung



$$HgNO_3 + KCl = HgCl + KNO_3$$

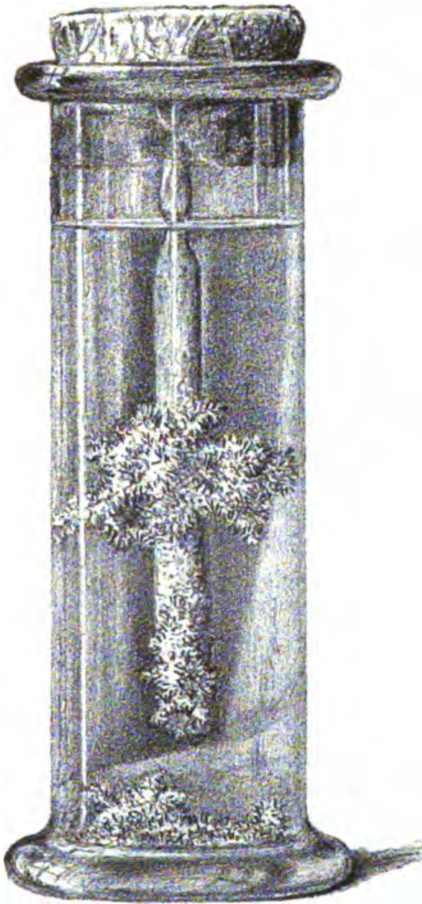


Fig. 29.

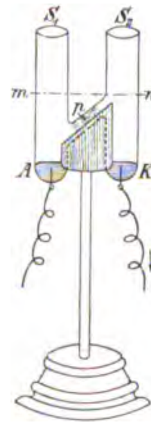


Fig. 30.

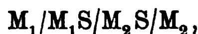
wird nämlich im Schenkel S_1 Quecksilberchlorür gefällt, und hierdurch wird die Koncentration der Quecksilberionen verringert. Folglich ist eine Koncentrationskette hergestellt, an der leicht nachgewiesen werden kann, dass der Formel 4) gemäss π wächst, wenn p_2 abnimmt. Die Nadel kehrt in einigen Minuten auf die Nulllage zurück, wenn die Anode von dem schnell zu Boden sinkenden Quecksilberchlorür bedeckt wird. Sie stellt sich aber sofort wieder ein, sobald man den Niederschlag durch Umrühren mittels eines Glasstabes in Suspension erhält.

---

3. Kapitel.

Die Daniellschen Ketten.

Von den Koncentrationsketten gelangt man zu den Daniellschen Ketten



$$M_1/M_1S/M_2S/M_2,$$

indem man in der Versuchsanordnung Fig. 28 die Elektroden K und A aus den Metallen M_2 und M_1 anfertigt und die Lösungen L und l durch die Lösungen der Salze M_2S und M_1S, denen also das Anion gemeinsam ist, ersetzt. Die gesamte Potentialdifferenz π einer solchen Kette besteht aus vier Summanden, nämlich

$$\pi_1 = M_1/M_1S,$$
$$\pi_2 = M_1S/M_2S,$$
$$\pi_3 = M_2S/M_2,$$
$$\pi_4 = M_2/M_1.$$

Nun beträgt im allgemeinen π_2 höchstens einige Millivolts, kann also in Anbetracht der durchschnittlich viel höheren gesamten Potentialdifferenz unberücksichtigt bleiben, um so mehr, je mehr die Koncentrationen der beiden Elektrolyte und die Geschwindigkeiten ihrer Kationen übereinstimmen. Ebenso hat π_4 einen sehr geringen Wert, wie später noch

erörtert werden wird. Für die Berechnung von π sind daher nur die Einzelpotentiale π_1 und π_3 ausschlaggebend. Bezeichnen P_1 und P_2 die Lösungstensionen der Metalle M_1 und M_2, p_1 und p_2 die osmotischen Drucke bezw. die Koncentrationen der Kationen ihrer Salze und n die Valenz der als gleichwertig anzunehmenden Metalle, so folgt nach der Formel 2)

$$\pi = \frac{0{,}0002}{n} T \left(\log \frac{P_1}{p_1} - \log \frac{P_2}{p_2}\right) \text{Volt} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 6)$$

$$= \frac{0{,}0002}{n} T \left(\log \frac{P_1}{P_2} - \log \frac{p_1}{p_2}\right) \text{Volt} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 7)$$

und sind die Wertigkeiten der Metalle verschieden, so ist

$$\pi = 0{,}0002\, T \left(\frac{1}{n_1} \log \frac{P_1}{p_1} - \frac{1}{n_2} \log \frac{P_2}{p_2}\right).$$

Die Stromrichtung innerhalb der Kette ist hiebei von M_1 nach M_2 gerechnet.

Die elektromotorische Kraft einer Stromquelle kann nach verschiedenen Methoden gemessen werden. Im offenen Zustand bestimmt man dieselbe mittels eines Quadrantelektrometers, indem man die den elektromotorischen Kräften proportionalen Ausschläge der Nadel beobachtet, die einerseits das zu prüfende, andererseits ein Normalelement (z. B. Clarkelement $Zn/ZnSO_4/Hg_2SO_4/Hg$, $\pi = 1{,}438$ Volt bei 15^0) hervorruft. Die elektromotorische Kraft einer geschlossenen Kette liest man direkt an einem empfindlichen Galvanometer ab, welches mit einem hohen Widerstand (etwa 10^5 Ohm) versehen und mittels eines Normalelementes auf Volt geaicht ist. Für genauere elektrochemische Arbeiten ist die POGGENDORFFsche Kompensationsmethode allgemein in Gebrauch. Eine der mehrfachen Formen der letzteren wird durch das Schema Fig. 31 erläutert. *ab* ist ein 1 m langer Messdraht von etwa 50 Ohm Widerstand. *A* ist eine konstante Stromquelle, deren elektromotorische Kraft E bekannt und grösser ist als die zu messende. *bc* ist ein variabler Widerstand, der gross genug sein muss, damit sich E, wenn *A* an *a* und *c* angeschlossen ist, nicht ändert. Unter diesen Umständen ist der Spannungsabfall auf der Strecke *ab* ein ganz bestimmter.

Er beträgt, wenn z. B. E = 2 Volt, und $bc = 450$ Ohm ist, 0,2 Volt, also pro Millimeter des Messdrahtes 0,0002 Volt. Die zu prüfende Stromquelle *B* und das Galvanoskop *G* sind, wie die Figur zeigt, mit dem Messdraht so zu verbinden, dass sich die Ströme in *a* begegnen. Verschiebt man nun den Gleitkontakt *d* so lange, bis das Galvanoskop *G* stromlos ist, so hat man nur die Anzahl der Millimeter *ad* mit 0,0002 zu multiplicieren, um die fragliche elektromotorische Kraft in Volt zu erhalten. (Genaueres siehe W. Ostwald, *Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physico-chemischer Messungen 1893, S. 250—256).*

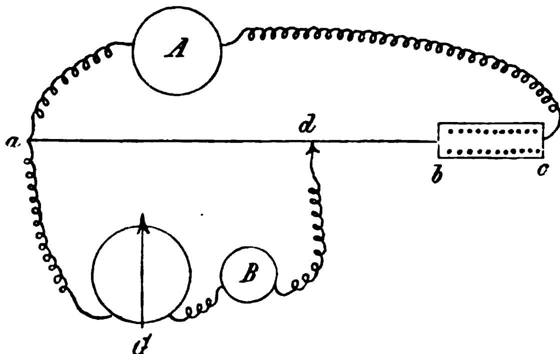


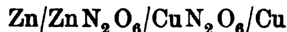
Fig. 31.

Aus den Formeln 6) und 7) erkennt man, und der Versuch bestätigt es, dass π von der Natur der Anionen im wesentlichen unabhängig, also z. B. für die Ketten



$$Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$$

und

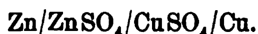


$$Zn/ZnN_2O_6/CuN_2O_6/Cu$$

gleich ist. Durch die Dissociationstheorie wird diese Erscheinung verständlich. Nur dann kommt das Anion zur Geltung, wenn es die Löslichkeit der Metallsalze sehr herabdrückt. Ferner lehren jene Formeln, dass das Metall M_1 Anode und M_2 Kathode ist, wofern die in der Klammer stehende Differenz positiv bleibt. Diese Bedingung wird erfüllt, so lange

P_1 den Wert von P_2 bei weitem übertrifft, und p_1 und p_2 nicht allzu sehr voneinander abweichen.

Vollkommen entspricht diesen Voraussetzungen die am meisten gebrauchte DANIELLsche Kette



$$Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu.$$

Die elektromotorische Kraft derselben beträgt 1,114 Volt bei 18^0 und äquimolekularen Lösungen. Sie muss der Theorie gemäss unverändert bleiben, wenn nur der Bruch p_1/p_2 immer denselben Wert behält, d. h. die Koncentrationen der Lösungen sich stets gleich verhalten. Dagegen muss sie zunehmen, wenn die Koncentration der Zinksulfatlösung gegenüber derjenigen der Kupfersulfatlösung geringer wird. Im umgekehrten Fall muss sie abnehmen. Alle diese Folgerungen werden durch die Erfahrungen aufs beste bestätigt und sind ohne weiteres begreiflich, denn das Zink, dessen Lösungstension diejenige des Kupfers bedeutend übertrifft, soll in Lösung gehen, was um so leichter geschieht, je weniger Zinkionen im Elektrolyten bereits vorhanden sind, und die Kupferionen sollen sich ausscheiden, was aus einer koncentrierten Kupfersalzlösung leichter von statten geht als aus einer verdünnten. Die Abweichungen von dem Normalwert 1,114 Volt sind immerhin nicht sehr gross. Denn wenn selbst die Koncentration der einen Lösung die der anderen um das Tausendfache übertrifft, so beläuft sich der Unterschied nur auf

$$\pm \frac{0{,}0002}{2} 291 \log 1000 = \pm 0{,}087 \text{ Volt.}$$

Ein besonderes theoretisches Interesse bietet der Fall, dass in einer Zink-Kupferkette p_2 unendlich klein ist. Es muss dann $\log \frac{P_2}{p_2}$ grösser werden als $\log \frac{P_1}{p_1}$. Das Vorzeichen von π kehrt sich um, d. h. der Strom geht innerhalb der Kette vom Kupfer zum Zink, so dass das Kupfer Anode, und das Zink Kathode wird. Diese Schlüsse treffen thatsächlich zu, wenn der Elektrolyt der Kupferelektrode eine Kaliumcyanidlösung ist. In den beiden Schenkeln des

⊢⊣förmigen Rohres Fig. 32 sind die aus Zink bezw. Kupfer bestehenden Elektroden *K* und *A* befestigt. Der Schenkel S_1 ist bis *m* mit normaler Zinksulfatlösung (287 : 1000), der Schenkel S_2 bis *n* mit normaler Kaliumcyanidlösung (65 : 1000) gefüllt, und beiden Lösungen ist bis *op* als indifferenter Leiter eine verdünnte Kaliumsulfatlösung aufgeschichtet. Diese Kette bringt am Galvanoskop *G* (Fig. 28) einen Ausschlag von etwa 15 Teilstrichen in dem oben angedeuteten Sinne hervor. Bei Kurzschluss erheben sich von *A* aus kleine Wasserstoffblasen. Am oberen Ende von *K* hat sich nach 24 Stunden ein Zinkbaum gebildet. Die Vorgänge sind des näheren folgende. Das Kupfer treibt in die von $Cu^{\cdot\cdot}$ freie Kaliumcyanidlösung Atome als Ionen hinein, wobei es sich negativ ladet. Es entsteht $Cu^{\cdot\cdot}Cy_2''$, während die disponiblen $K_2^{\cdot\cdot}$ an das Anion SO_4'' des Kaliumsulfats, und die $K_2^{\cdot\cdot}$ des letzteren an das Anion SO_4'' des Zinksulfats wandern, dessen Zinkion seine Ladung an die zur Kathode werdende Zinkelektrode abgiebt. Jenes $Cu^{\cdot\cdot}Cy_2''$ aber reagiert unter gegenseitiger Neutralisation je zweier Ladungen mit $2K^{\cdot}Cy'$ nach der Gleichung

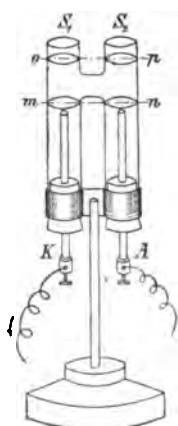
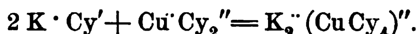


Fig. 32.



$$2\,K^{\cdot}Cy' + Cu^{\cdot\cdot}Cy_2'' = K_2^{\cdot\cdot}(CuCy_4)''.$$

Es geht das Kupfer also in das komplexe Anion ($CuCy_4''$) über, und so kommt es, dass der Elektrolyt der Kupferanode frei von $Cu^{\cdot\cdot}$, p_2 also unendlich klein bleibt.

Unter den gewöhnlich obwaltenden Umständen kann man, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, $\log p_1/p_2 = o$ setzen. Die Formel 7) geht dann über in

$$\pi = \frac{0{,}0002}{n}\, T \log \frac{P_1}{P_2}\ \text{Volt} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 8)$$

Folglich wird die elektromotorische Kraft einer der Daniellschen Ketten wesentlich nur durch das Verhältnis der Lösungstensionen der Metalle bestimmt; und der Vorgang in der geschlossenen Kette besteht hauptsächlich darin, dass das Metall mit höherer Lösungstension seine Atome als Ionen in

den angrenzenden Elektrolyten befördert, während die Kationen des zweiten Elektrolyten sich am zweiten Metall entladen. Folglich wird das erste, sich lösende Metall, zu welchem die Anionen seines Elektrolyten herantreten, Anode, das zweite, an welchem sich die Kationen des ihm zugehörigen Elektrolyten neutral abscheiden, Kathode. Da der NERNSTsche Begriff der elektrolytischen Lösungstension der Metalle analog dem des osmotischen Druckes sein muss, insofern die bisherigen Versuche die auf Grund jener Analogie angestellten Rechnungen als richtig dargethan haben, so hat die treibende Kraft einer VOLTAschen Kette, durch welche Elektricitätsmengen in Bewegung gesetzt werden, den Charakter einer Druckkraft. In diesem Sinne nennt OSTWALD eine VOLTAsche Kette mit Recht eine Maschine, die vom osmotischen Druck (resp. elektrolytischen Lösungsdruck) betrieben wird.

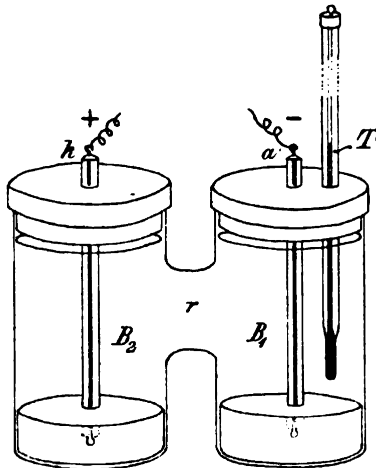


Fig. 33.

Diese Anschauungsweise wird noch besonders durch die Amalgamketten von G. MEYER *(Ztschr. für physik. Chemie 7, S. 447, 1891)* verständlich gemacht. Da die Amalgame Lösungen der Metalle in Quecksilber sind, so ist anzunehmen, dass das Bestreben der Metalle, ihre Atome zu ionisieren, proportional der Koncentration ihrer Amalgame wächst. Letztere müssen daher in Kombination mit einer Salzlösung des betreffenden Metalles einen Strom geben, dessen elektromotorische Kraft, da in diesem Fall $p_1 = p_2$ ist, der Gleichung 8) völlig genügt. In der That stimmen die Messungen von G. MEYER mit der Theorie recht gut überein. Die Wirkungsweise einer Amalgamkette lässt sich leicht mittels der Zelle Fig. 33 demonstrieren. Dieselbe besteht aus zwei Bechern B_1 und B_2 (5 cm hoch und 3 cm

weit), die durch ein nur 1 cm langes und 2 cm weites Verbindungsrohr *r* kommunicieren. Sie sind von Hartgummideckeln mit übergreifendem Rand geschlossen. Die Platindrähte *a* und *k* sind in Glasröhren eingeschmolzen und ragen bis auf den Boden der Becher. Werden nun in B_1 100 g Amalgam mit 1 g Zink und in B_2 100 g Amalgam mit 0,01 g Zink gebracht, und die Gefässe über *r* hinaus mit einer etwa 10procentigen Zinksulfatlösung, die durch Kochen mit Zinkcarbonat neutral zu machen ist, gefüllt, so zeigt das angeschlossene Galvanoskop einen Strom an, welcher der Theorie gemäss von dem verdünnten Amalgam durch den Schliessungsbogen zum koncentrierten verläuft. Seine elektromotorische Kraft ist bei 15°

$$\pi = \frac{0,0002}{2} \cdot 288 \,.\, \log \frac{1}{0,01} = 0,0576 \text{ Volt.}$$

Die Nadel schlägt dementsprechend um 2,5 Teilstriche der Skala aus. Auch der Einfluss der Temperaturerhöhung lässt sich mit obigem Apparate ohne Mühe feststellen. Man braucht ihn nur in eine mit warmem Wasser gefüllte Schale zu setzen. Steigt die Temperatur des Zellinhaltes, wie am Thermometer *T* zu erkennen ist, auf 60°, so nimmt der Nadelausschlag fast um das Doppelte zu. Nach der Formel 8) beträgt die elektromotorische Kraft bei 60°

$$\pi = \frac{0,0002}{2} \cdot 333 \,.\, \log \frac{1}{0,01} = 0,0666 \text{ Volt.}$$

Die Ostwaldsche Definition einer Voltaschen Kette als einer durch Druck betriebenen Maschine legt es ferner nahe, die Entstehung und das Wesen des galvanischen Stromes an dem Modell einer Wasserleitung, wie es Fig. 34 zeigt, zu erläutern. Wenn auch diese Analogie nicht in allen Punkten sachgemäss ist, so ist sie doch geeignet, die Grundbegriffe und die gegenseitige Beziehung der in Betracht kommenden Grössen anschaulich zu machen. Die Wasserbehälter *A* und *K* nebst der Pumpe *P* repräsentieren das galvanische Element, die Rohrleitung *abcd* den äusseren Schliessungsbogen. Ist die Leitung bei *H* mittels eines Quetschhahnes unterbrochen, und steht die Pumpe still, so erreicht in den kommunicierenden

Röhren r_{I}, r_{II} und r_{III} das Wasser dieselbe Höhe wie in *K*, gerade so wie die Spannung im offenen Leitungsdraht gleich derjenigen der Elektrode ist. Wird aber der Quetschhahn geöffnet, so fällt der Wasserstand in jenen Röhren mehr und mehr ab, wie ja auch die Spannung im Leitungsdraht einer geschlossenen Kette allmählich abnimmt. Bei *d* fliesst das Wasser in den der Anode vergleichbaren Behälter *A* ab; und zwar mit um so grösserer Kraft, je grösser die Niveaudifferenz in den Behältern *K* und *A* ist. Die mechanische Energie, nämlich das Produkt der ausfliessenden Wassermenge und und der durch die Fallhöhe bestimmten treibenden Kraft,

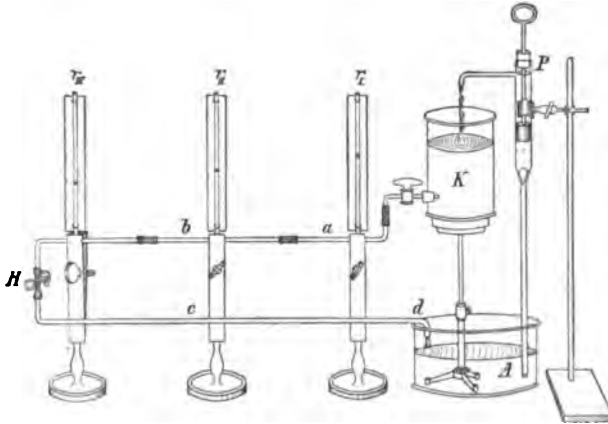


Fig. 34.

entspricht, von Nebenumständen abgesehen, der gewinnbaren elektrischen Energie. Soll nun die in der Zeiteinheit abfliessende, der Strommenge vergleichbare Wassermenge konstant bleiben, so muss die Pumpe *P* die gleiche Wassermenge in der Zeiteinheit in den Behälter *K* hinaufschaffen, also dahin wirken, dass jene der Potentialdifferenz analoge Niveaudifferenz sich nicht ändert. Letztere ist wesentlich durch die Höhe des den Behälter *K* tragenden Stativs bestimmt, so dass die Höhe der über dem Ausflusshahn stehende Wassersäule im Verhältnis zur Höhe des Stativs gering sein möge. Dem innern Widerstand der Kette entspricht die Art, wie die Pumpe arbeitet. Arbeitet sie leicht, so kann dem Behälter *K* in der Zeiteinheit eine grössere Wassermenge

entnommen werden, als wenn sie schwer geht. Im letzteren Fall ist der Ausflusshahn teilweise zu schliessen, lassen sich doch auch aus Ketten mit hohem inneren Widerstand keine starken Ströme entnehmen (vgl. DANIELLsche Ketten und Bleiakkumulatoren). Die ausfliessende Wassermenge hängt aber, wie die Strommenge, noch vom Widerstand in der Leitung ab. Je geringer der Querschnitt derselben ist, um so weniger Wasser fliesst aus, um so mehr Energie geht infolge der Reibung an der Wandung der Leitungsröhren verloren, und um so langsamer hat die Pumpe zu arbeiten, wie auch im Element bei engem Leitungsdraht geringere Quantitäten chemisch umgesetzt werden. Bei grossem Querschnitt der Rohrleitung muss die Pumpe schneller arbeiten, um die grossen in A ausströmenden Wassermassen in K zu ersetzen, und in gleicher Weise finden im Element quantitativ grössere chemische Umsetzungen der Substanzen statt. Mit der Länge der Leitungsröhren wächst zwar der Reibungswiderstand, und die ausfliessende Wassermasse wird geringer. Aber der Zusammenhang der Abnahme der letzteren mit der Länge der Röhren ist sehr kompliciert, während die Strommenge der Länge des Leitungsdrahtes einfach umgekehrt proportional ist. Bringt man statt Wasser andere Flüssigkeiten in den Apparat Fig. 34, so zeigt sich unter sonst gleichen Verhältnissen die Ausflussmenge von der Natur der Flüssigkeit, insbesondere von der Konsistenz derselben abhängig, sowie ja auch der specifische Widerstand der einzelnen Metalle verschieden ist.

---

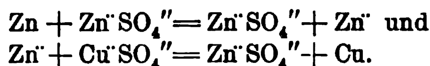
4. Kapitel.

Die Reduktions- und Oxydationsketten.

Nach den Erörterungen des vorigen Kapitels könnte man meinen, dass die Entstehung des galvanischen Stromes der DANIELLschen Ketten rein physikalischen Kräften zuzuschreiben wäre. Indessen hat jedes Metall, wie im 5. Kapitel näher aus-

geführt werden wird, eine besondere, von seiner substantiellen Natur abhängige Lösungstension, die zur chemischen Affinität des Metalles in innigster Beziehung stehen muss. Die Quelle der elektrischen Energie, die den VOLTAschen Ketten entnommen wird, ist in letzter Linie die chemische Energie. Diese erfährt in den hierzu geeigneten Apparaten, den VOLTAschen Ketten, die Überführung in elektrische Energie. Da es aber dabei wesentlich auf eine Lösung des Anodenmetalls, welche die Verdrängung von Kationen aus dem die Kathode umgebenden Elektrolyten zur Folge hat, also der Hauptsache nach auf eine Expansion jenes Metalles ankommt, so entspricht die Art, wie sich die chemische Affinität bei jener Energieverwandlung äussert, der Wirkungsweise einer Druckkraft.

In den DANIELLschen Ketten gehen nun auch thatsächlich chemische Processe vor sich. In der Kette $Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$ wird das Zink in Zinksulfat verwandelt, und aus dem Kupfersulfat wird Kupfer gefällt. Die stofflichen Umsetzungen laufen somit darauf hinaus, dass das Zink aus dem Kupfersulfat das Kupfer ausscheidet und in äquivalenter Menge selbst in Lösung geht. Während bei diesem Process, wenn er sich nach Einsenkung eines Zinkstabes in eine Kupfersulfatlösung direkt abspielt, die chemische Energie in Wärme übergeführt wird, geht sie in der VOLTAschen Kette in elektrische Energie über. Nur ist hier der Vorgang ein indirekter, insofern er an den beiden Elektroden unter Aufnahme und Abgabe elektrischer Ladungen in zwei Phasen verläuft, nämlich



$$Zn + Zn^{\cdot\cdot}SO_4'' = Zn^{\cdot\cdot}SO_4'' + Zn^{\cdot\cdot} \text{ und}$$
$$Zn^{\cdot\cdot} + Cu^{\cdot\cdot}SO_4'' = Zn^{\cdot\cdot}SO_4'' + Cu.$$

Der Process an der Anode besteht in einer Oxydation des Zinks durch das Anion SO_4''. Das Zink selbst wirkt somit als Reduktionsmittel. Der Elektrolyt der Kathode wird reduciert zu Kupfer; er wirkt daher, indem das Anion SO_4'' disponibel wird, als Oxydationsmittel. Die Kupferkathode bleibt chemisch unverändert.

OSTWALD hat zuerst darauf hingewiesen, dass überhaupt bei jedem zwischen einem elektrolytischen Reduktions- und

Oxydationsmittel stattfindenden chemischen Process Änderungen von Ionenladungen eintreten, und zwar infolge einer verschiedenen Tendenz der Ionen, noch mehr Elektricitätsmengen aufzunehmen oder solche abzugeben. Er hat ferner dargethan, dass man einen derartigen Process elektromotorisch wirken lassen kann, wenn die Elektrolyten in besondere, durch einen indifferenten Elektrolyten zu verbindende Gefässe gebracht werden, und wenn in ihnen Elektroden vorhanden sind, an denen jene Ladungsänderungen erfolgen können. Als Elektroden dienen hier Platin oder Kohle, weil sie nur die metallische Leitung der Elektricitäten zu vermitteln haben, selbst aber mit den Elektrolyten keinerlei Reaktionen eingehen.

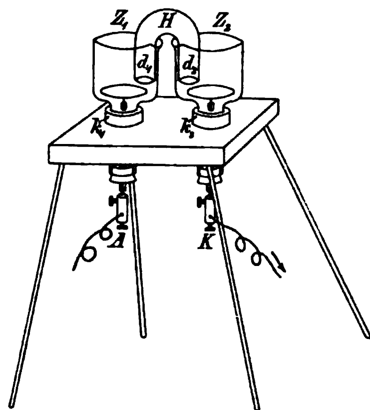
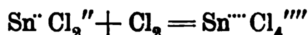


Fig. 35.

Da derartige Ketten, welche man als Reduktions- und Oxydationsketten bezeichnet, die Verwandelbarkeit der chemischen Energie in elektrische noch deutlicher als die DANIELL-schen Ketten zeigen, so mögen einige derselben kurz erläutert werden. Fig. 35 stellt eine hierzu geeignete Versuchsanordnung dar. Z_1 und Z_2 sind zwei 100 cm^3 fassende Zellen, wie man sie aus Flaschen, deren Boden abzusprengen ist, leicht erhalten kann. Die Halsenden, welche durch die Korke k_1 und k_2 geschoben und mittels derselben in einem tischförmigen Stativ befestigt sind, tragen die mit 3 cm grossen Platinscheiben versehenen Elektroden K und A. Letztere werden an das Galvanoskop angeschlossen. In Z_1 giesse man bis nahe an den Rand eine schwach angesäuerte Lösung von Zinnchlorür (112 : 1000) als Reduktionsmittel (besser noch wirkt eine alkalische Zinnchlorürlösung), in Z_2 eine angesäuerte Normal-Kochsalzlösung (58,5 : 1000) und bringe beide Flüssigkeiten mittels des Hebers H, der auch mit der Kochsalzlösung zu füllen ist, in

Verbindung. Die Schenkel des Hebers sind etwa 3 cm lang und liegen auf den dillenartigen, kaum 1 cm voneinander entfernten Ausbuchtungen d_1 und d_2 der Zellen fest auf. Die Nadel des Galvanoskops ist noch in Ruhe, schlägt aber, sobald man mittels einer Pipette einige Tropfen Chlorwasser (oder besser Bromwasser) auf die Platinplatte der Elektrode *K* fliessen lässt, kräftig in dem Sinne aus, dass der Strom von *K* durch den äusseren Schliessungskreis nach *A* geht. Das $SnCl_2$ hat nämlich die Tendenz, in die höhere Chlorierungsstufe $SnCl_4$ überzugehen. Dazu aber sind einerseits zwei Chlorionen erforderlich, andererseits sind zwei positive Ladungen nötig, welche aus dem zweiwertigen $Sn^{\cdot\cdot}$ das vierwertige $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ machen. In Z_2 werden aus je einer der hinzugefügten Chlormolekeln zwei Chlorionen, wodurch die Elektrode *K* positiv geladen wird. Ein $Sn^{\cdot\cdot}$ geht in ein $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ über, indem es noch zwei positive Ladungen aufnimmt. *A* wird dadurch negativ geladen. Die Chlorionen wandern von Z_2 nach Z_1. Der Vorgang wiederholt sich so lange, als noch Chlormolekeln an *K* vorhanden sind. Er lässt sich durch die Gleichung



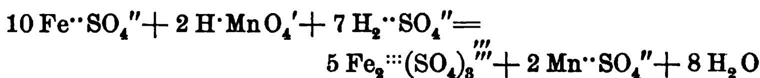
$$Sn^{\cdot\cdot}Cl_2'' + Cl_2 = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}Cl_4''''$$

ausdrücken, aus welcher sich ergiebt, dass das Reduktionsmittel zwei positive und das Oxydationsmittel zwei negative Ladungen erhält. Die Elektrode des ersteren muss also Anode, die des letzteren Kathode werden, und der Strom muss von der Elektrode des Oxydationsmittels durch den Schliessungsbogen nach derjenigen des Reduktionsmittels fliessen. Die beschriebene Kette hat nach Bancroft *(Ztschr. für physik. Chem. 1892, S. 387)* eine elektromotorische Kraft von 1,171 Volt.

Ähnlich wie Chlorwasser wirken auch die Lösungen von Gold- und Quecksilberchlorid. Sie stellen dem Zinnchlorür direkt Chlorionen zur Verfügung, während sich ihre Metallionen an der Kathode zu entladen streben. Das Gold bildet auf der letzteren einen glänzenden Fleck. Auch kann man in diesen Fällen als Reduktionsmittel eine Schwefeldioxydlösung und als indifferenten Elektrolyten verdünnte Schwefelsäure verwenden. Das Schwefeldioxyd oxydiert sich auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers, dessen beide Wasserstoff-

atome ionisiert werden, um für die aus Z_2 ankommenden Chlorionen die Rolle der Kationen zu spielen. Die Platte A wird hierdurch wiederum negativ geladen. Bringt man Quecksilberchlorid an die Platte K, so beobachtet man sehr bald einen unterhalb derselben sich ansammelnden, deutlichen, weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür, der bekanntlich die erste Phase der Reduktion des Quecksilberchlorids darstellt. Derselbe kann nicht durch etwa von Z_1 nach Z_2 diffundiertes Schwefeldioxyd entstanden sein, da Quecksilberchlorid nur durch koncentriertes Schwefeldioxyd, und zwar erst in der Hitze, reduciert wird.

Komplicierter, aber sehr instruktiv, ist die Kette, die man erhält, wenn man Z_1 mit einer Lösung von Eisenvitriol (139 : 1000), welcher 10 cm³ Schwefelsäure zuzusetzen sind, Z_2 und H mit einer äquimolekularen Lösung von Kaliumsulfat (87 : 1000 + 10 cm³ H_2SO_4) füllt und das Platinblech der Elektrode K mit einem mittels Siegellack an einen Glasstab angekitteten Krystall von Kaliumpermanganat berührt. Im Moment der Berührung schlägt die Nadel kräftig aus. Die elektromotorische Kraft ist nach BANCROFT 0,968 Volt. Der Vorgang wird durch die Gleichung



$$10\,Fe^{\cdot\cdot}SO_4'' + 2\,H^{\cdot}MnO_4' + 7\,H_2^{\cdot\cdot}SO_4'' = 5\,Fe_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}(SO_4)_3'''''' + 2\,Mn^{\cdot\cdot}SO_4'' + 8\,H_2O$$

erklärt. Die O_8 der beiden $HMnO_4$ geben mit den H_2 der letzteren und den $7H_2$ der $7H_2SO_4$ acht Moleküle Wasser. Hierbei werden 16 positive Ladungen disponibel. Davon werden 10 durch den Schliessungsdraht an die 10 $Fe^{\cdot\cdot}$ befördert, die in Ferriionen übergehen, und die anderen 6 werden von den $2MnO_4'$ verbraucht, aus denen unter Neutralisation je zweier positiver und negativer Ladungen zwei $Mn^{\cdot\cdot}$ entstehen.

Mit Hilfe des Apparates Fig. 35 lassen sich noch verschiedene Ketten konstruieren, in denen durch chemische Processe, die zu den genannten in gewisser Beziehung stehen, elektrische Energie gewonnen werden kann. Um so die Fällung des Chlorsilbers nach der Gleichung



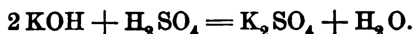
$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$$

elektromotorisch wirksam zu machen, lege man auf die Platin-

bleche der Elektroden A und K polierte Silberbleche, fülle die Zelle Z_1 mit einer Kochsalzlösung und die Zelle Z_2 nebst dem Heber H mit einer äquimolekularen Natriumnitratlösung. Die Kette lässt in diesem Zustand am Galvanoskop noch keinen Strom erkennen. Aber die Nadel schlägt sofort aus, wenn man auf das Silberblech der Elektrode K einen Silbernitratkrystall bringt. Der Erfolg besteht darin, dass vom Silberblech der Zelle Z_1 Silberionen in Lösung gehen, und auf dem Silberblech in Z_2 sich Krystalle von metallischem Silber ausscheiden. Da nun in der Kochsalzlösung nur eine geringe Zahl von Silberionen existieren kann, so wird das Silberblech in Z_1 sehr bald mit einer Schicht von Chlorsilber bedeckt, das sich am Licht schwärzt. Jene Kette schliesst sich somit den Reduktions- und Oxydationsketten an, lässt sich aber auch als eine Koncentrationskette ansehen, da die Silberionen in Z_1 und Z_2 in sehr abweichender Koncentration vorhanden sind.

Ferner ist es nach Ostwald *(Naturw. Rdsch. VIII, S. 573)* möglich, die bei der Neutralisation von Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd frei werdende chemische Energie in elektrische überzuführen. Man bringe in die Zelle Z_2 Normalschwefelsäure und in die Zelle Z_1 sowie den Heber H Halbnormalkaliumsulfatlösung. Legt man nun auf das Platinblech der Elektrode A ein mit Wasserstoff elektrolytisch gesättigtes, etwa 4 cm^2 grosses Palladiumblech und berührt dasselbe kurze Zeit mit einer Ätzkalistange, so steigen von dem Platinblech der Elektrode K Wasserstoffbläschen auf, und die Nadel des Galvanoskops zeigt einen kräftigen Strom an, welcher von K ausgeht. Das präparierte Palladiumblech wirkt hier wie fester Wasserstoff. Bekanntlich hat das Palladium die Fähigkeit, Wasserstoff in solchen Mengen zu adsorbieren, dass derselbe sogar mit sichtbarer Flamme verbrennt, wenn man das Blech kurze Zeit mittels des Bunsenbrenners erhitzt. Der vom Palladium adsorbirte Wasserstoff besitzt nun wie die Metalle ein gewisses Ionisierungsbestreben, und indem er Ionengestalt annimmt, wird die Elektrode A negativ geladen. Die entstandenen $H^{\cdot}$ begegnen aber den OH' des Kaliumhydroxyds und verbinden sich mit ihnen zu neutralem Wasser, während die $K^{\cdot}$ nach Z_2 wandern, wo sie die $H^{\cdot}$ der Schwefelsäure zwingen, sich an der Elektrode K zu entionisieren. Die Processe laufen

also, wie stets bei der Salzbildung aus Säure und Base, auf die Bildung von Wasser hinaus:



$$2\,KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O.$$

Das Eigenartige des Vorgangs in jener Kette besteht nur darin, dass den Hydroxylionen der Base der zur Wasserbildung erforderliche Wasserstoff in Form von adsorbiertem Wasserstoff, der sich an der Anode erst ionisieren muss, geboten wird. Eines besonderen Aufwandes von Wasserstoff bedarf es aber nicht, da das Wasserstoffquantum, welches in Z_1 verbraucht wird, in Z_2 wieder erhalten wird.

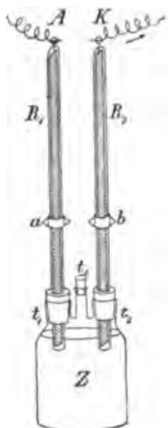


Fig. 36.

Den Reduktions- und Oxydationsketten reiht Ostwald auch die Gasketten, über deren Theorie viel gestritten ist, an und giebt auf diese Weise eine sehr einfache Erklärung über die Entstehung des Stromes derselben. Am kräftigsten wirkt die Wasserstoff-Chlorkette. Die etwa 200 cm³ grosse Zelle Z (Fig. 36) ist mit den drei Tuben t_1, t_2 und t_3 versehen. Der mittlere Tubus muss eng sein, damit die Entfernung der beiden seitlichen gering ausfällt. t_1 und t_2 enthalten die 20 cm langen und 1 cm weiten Röhren R_1 und R_2. An den oberen Enden derselben sind die Ableitungsdrähte der platinierten[1]) Platinblechstreifen A und K eingeschmolzen. Der ganze Apparat wird mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Dann lässt man im Rohr R_1 bis a elektrolytisch Wasserstoff entstehen, indem man A kathodisch und ein durch t_3 gestecktes Platinblech anodisch mit einer Stromquelle verbindet. In das Rohr R_2 führt man bis b Chlor ein. Bringt man von K nach A den Schliessungsbogen an, so erhält man einen kräftigen

[1]) Um Platin zu platinieren, d. h. mit fein verteiltem Platin zu überziehen, senke man es als Kathode in eine Zersetzungszelle und bringt in letztere ein Platinblech als Anode und eine verdünnte, mit Chlorwasserstoffsäure stark versetzte Platinchloridlösung. Als Stromquelle reicht ein Akkumulator aus.

Strom von 1,42 Volt. Ein einziges solches Gaselement genügt, um einen empfindlichen Wecker zu betreiben.

Nach OSTWALD sind nur solche Elektroden für Gasketten geeignet, welche Gase zu adsorbieren vermögen. Denn nur im adsorbierten Zustand ist ein Gas, insbesondere der Wasserstoff, imstande, seine elektrolytische Lösungstension zu äussern In der Wasserstoff-Chlorkette entsteht nun der Strom gerade so wie in der oben angeführten Zinnchlorür-Chlorkette. In R_2 bilden sich leicht Chlorionen ($Cl_2 = 2\,Cl' + 80200$ cal.), wobei K positiv geladen wird. Dieselben ziehen von R_1 Wasserstoffionen an, so dass hier der adsorbierte Wasserstoff genötigt ist, neue Ionen zu bilden. Die Elektrode A nimmt folglich eine negative Ladung an. Während der Strom die Kette passiert, verschwinden gleiche Volumina Wasserstoff und Chlor, wie es das FARADAYsche Gesetz verlangt. Bei Kurzschluss steigt die Flüssigkeit in den Röhren R_1 und R_2 in einer Stunde um je 3 cm empor.

Die Wasserstoff-Sauerstoffkette hat die geringere elektromotorische Kraft von 1,08 Volt. Die Erklärung der Entstehung des Stromes in derselben ist etwas komplicierter. Je ein Sauerstoffatom der Kathodenseite verbindet sich mit je zwei $H^{\cdot}$, nachdem letztere ihre Ladungen an K abgegeben haben, zu Wasser, und das disponible SO_4'' der Schwefelsäure veranlasst je zwei Atome des adsorbierten Wasserstoffs der Anodenröhre, als Ionen in Lösung zu gehen, wodurch sich die Anode negativ ladet. In dem Masse nun, als sich von der Anode adsorbierter Wasserstoff in Ionenform entfernt, werden von dem Gasvorrat neue Wasserstoffmengen adsorbiert, und so kommt es, dass die Gasvolumina des Sauerstoffs und Wasserstoffs im Verhältnis von 1 : 2 abnehmen.

Vermag der Strom dieser Kette einen Wecker, der als Stromindikator in einem grösseren Auditorium geeigneter ist als ein Galvanoskop, noch nicht zu betreiben, so schalte man ein Relais nebst zwei Trockenelementen ein oder halte beim elektrolytischen Laden der Zelle den Tubus t_3 fest verschlossen. Im letzteren Falle befinden sich die Gase im komprimierten Zustand und verleihen der Zelle eine höhere elektromotorische Kraft (Princip der Gasakkumulatoren, die aber eine praktische Bedeutung noch nicht erlangt haben).

Kräftigere Wirkungen als mit einer einzelnen Gaszelle erzielt man mittels der folgenden Batterie (Fig. 37). An der Längsseite *l* eines rechteckigen Brettes *A* bringe man in einem Abstand von 15 mm fünf, an der andern *l'* vier mit jenen abwechselnde enge Durchbohrungen an, stecke durch dieselben die Platindrähte, die an dünne, 43 × 47 mm grosse, platinierte Platinbleche angenietet sind, und lege die Drahtenden fest um die beiden dicken Kupferstäbe *ab* und *cd*, welche mittels Drahtösen in rinnenartigen Vertiefungen des Brettes befestigt sind. Damit sich die parallel gerichteten Bleche nicht verschieben, wird zwischen dieselben auf der Unterseite des Brettes Paraffin gegossen. Die ganze Vorrichtung wird in ein trogförmiges, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 12) gefülltes Glasgefäss eingesenkt. Wie aus der Figur zu ersehen ist, wird das Ende *a* desjenigen Kupferstabes, an welchem

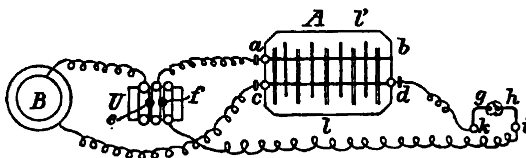


Fig. 37.

die vier Platinbleche hängen, mittels des Umschalters *U* (Stöpsel in *e*) mit dem positiven Pol einer aus zwei Akkumulatoren bestehenden Batterie *B*, das Ende *c* des mit den fünf Platinblechen befestigten Kupferstabes direkt mit dem negativen Pol der Batterie verbunden. Der ladende Strom bewirkt in der Gasbatterie eine deutliche Gasentwickelung. Nach 5 Minuten der Ladung zeigt der Strom der Gasbatterie anfangs eine Spannung von 1,5 Volt, die bei Einschaltung eines Widerstandes von 1127 Ohm nach 50 Minuten noch 0,7 Volt beträgt. Es spricht dies für eine verhältnismässig grosse Kapacität des Apparates, welche durch die von den Platinblechen okkludierten grösseren Gasmengen bedingt ist. Der Entladungsstrom ist stark genug, einen dünnen, 10 mm langen Platindraht durchzuschmelzen. Diese Wirkung lässt sich dadurch deutlich veranschaulichen, dass man auf einem Brettchen zwei isolierte Kupferdrähte in einer Entfernung von

10 mm vertikal befestigt, die oberen Enden derselben *g* und *h* durch ein Stück jenes Platindrahtes verbindet, denselben mit frischer Kollodiumwolle umwickelt und die unteren Enden *i* und *k* an *d* und *U* anschliesst. Steckt man nach 1 bis 2 Minuten langer Ladung der Gasbatterie den Stöpsel in *f* ein, so wird die Kollodiumwolle sofort entzündet.

J. Thomsen hatte im Jahre 1865 *(Pogg. Ann. 124, 498)* eine Gasbatterie von 50 Zellen aus je zwei Platinplatten konstruiert, von denen mittels eines auf einem kreisförmigen Schaltbrett in der Minute 20 bis 25 mal rotierenden Radius je eine Zelle momentan durch den Strom eines Groveschen Elementes geladen wurde, während immer die übrigen 49 hintereinander geschalteten Zellen einen konstanten Entladungsstrom von $49 \times 1,46 = 72$ Volt ergaben. Es ist von historischem Interesse, dass dieser sinnreiche Apparat, der schon das Princip der heute gebräuchlichen Akkumulatoren zeigt, im Telegraphendienst zu Kopenhagen seinerzeit Verwendung gefunden hat.

Schliesslich sei an dieser Stelle des von Ostwald *(Elektrotechnische Ztschr. XV, 329, 1894)* angeregten Problems gedacht, die chemische Energie des Kohlenstoffs direkt in elektrische überzuführen. Es leuchtet ein, dass die Technik, würde sie diese ihr von der Wissenschaft gegebene Idee verwirklichen, einen Erfolg erringen würde, gegen welchen selbst die Erfindung der Dampfmaschine verschwindet. Denn einerseits ist gerade die elektrische Energie diejenige Energieform, welche sich am leichtesten und vollkommensten in die anderen Energieformen verwandeln lässt, andererseits würden die enormen Energieverluste vermieden, welche die heutige Erzeugung von Elektricität in den mittels Dampfkraft betriebenen Dynamomaschinen mit sich bringt. Das Princip des Ostwaldschen „Zukunftselements“ ist durch die Gaselemente bereits gegeben. Generatorgas, wie es durch „Vergasung“ der Kohle entsteht, würde man der Anode, Luft der Kathode zuzuführen haben. Durch Verbrennung des Brennstoffes müsste dann Elektricität gewonnen werden, sowie in den Gaselementen die chemische Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff die Ursache der Strombildung

ist. Nur handelt es sich um den geeigneten Elektrolyten, der die Elektroden nicht angreifen und selbst nur eine vermittelnde Rolle spielen darf, ohne dabei verbraucht zu werden.

---

5. Kapitel.

Die Lösungstension der Metalle.

Wollte man die NERNSTsche Theorie der Strombildung, nach welcher die elektromotorische Kraft einer DANIELLschen Kette mit äquimolekularen Elektrolyten durch die Gleichung 8) bestimmt ist, durch den Versuch direkt prüfen, so müsste man die Werte P der Lösungstensionen der Metalle experimentell ermitteln. Nun macht es zwar keine grosse Mühe, die Metalle nach den Lösungstensionen in eine Reihe zu ordnen. Man hat nur nötig festzustellen, ob ein Metall das andere aus der Lösung eines seiner Salze zu fällen, also auf Grund einer höheren Lösungstension den Kationen des letzteren die elektrischen Ladungen zu entziehen vermag. Für die bekannteren Metalle würde sich somit die Reihenfolge: Zn, Cd, Fe, Pb, Cu, Hg, Ag ergeben. Aber es ist bisher noch nicht gelungen, die Werte P quantitativ zu messen.

Doch ist es möglich, sie zu berechnen, nämlich mit Hülfe der für die Potentialdifferenz $\mathfrak{p}$ zwischen einem Metall und der Lösung eines seiner Salze geltenden Gleichung:

$$\mathfrak{p} = \frac{0{,}0002}{n} \cdot T \log \frac{P}{p}.$$

In derselben sind die Werte von n, T und p unmittelbar gegeben, und in den letzten Jahren, seitdem man eine Elektrode gefunden hat, welche gegen die Elektrolyte keine Potentialdifferenz aufweist, sind auch die Schwierigkeiten, die einer empirischen Bestimmung der Grösse $\mathfrak{p}$ bisher entgegenstanden, im Princip überwunden. Den Weg hierzu zeigte OSTWALD, indem er auf das Verhalten des aus einer Kapillaren in ver-

dünnte Schwefelsäure schnell abtropfenden Quecksilbers hinwies. Folgender Versuch mag zur näheren Orientierung dienen. Das 8 mm weite und 1 m lange Glasrohr *R* (Fig. 38) wird mit Quecksilber gefüllt. Es ist mit dem Trichter *T*, dem Hahn *H*, dem eingeschmolzenen Platindraht *a* und der aus einem Thermometerrohr ausgezogenen, etwa $^1/_8$ mm weiten Kapillaren *c* versehen. Der Becher *B* enthält verdünnte Schwefelsäure (1 : 3), deren Niveau ungefähr 1 cm unter *c* liegt, und Quecksilber, an welches mittels des eingeschmolzenen Platindrahtes *b* (der Buchstabe *b* fehlt in der Figur) ein Leitungsdraht angelegt ist. Öffnet man nun den Hahn *H*, so verteilt sich der ausfliessende Quecksilberstrahl erst 1 cm unterhalb der Spitze *c* in Tropfen, und man beobachtet, obwohl beide Elektroden aus demselben Metall bestehen, an dem an *a* und *b* angeschlossenen Galvanoskop einen Strom, welcher von *b* ausgeht.

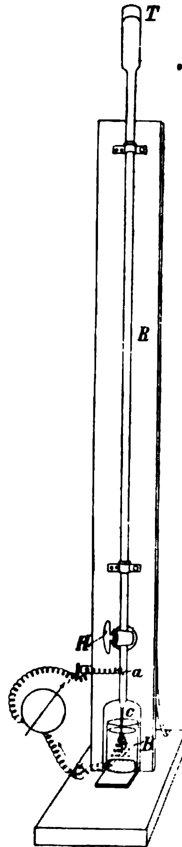


Fig. 38.

Derselbe entsteht nach der durch die Lippmannschen Versuche gestützten Helmholtzsche Theorie infolge der Beziehungen der Oberflächenspannung des Quecksilbers zu elektrischen Potentialen. Die Kette $Hg/H_2SO_4/Hg$ ist zwar an sich stromlos, denn beide Quecksilberelektroden haben gegen die mit Merkurosulfat sich bald sättigende Schwefelsäure ein gleiches positives Potential. Indem aber das Quecksilber der Strahlelektrode Tropfenform annimmt, entzieht es dieser die positive Ladung und giebt sie im Moment, wo sich die Tropfen mit dem Quecksilber des Bechers *B* vereinigen, an letzteres wieder ab.

Paschen *(Wied. Ann. 41, S. 42, 1890)* hat nun der Strahlelektrode eine Form gegeben, in welcher ihre Potentialdifferenz gegen den Elektrolyten wirklich gleich Null ist. Folglich kann man, indem man das betreffende Metall in den

Elektrolyten einsenkt und dasselbe nebst der Strahlelektrode mit dem Elektrometer verbindet, den Potentialsprung zwischen dem Metall und dem Elektrolyten in der That messen.

Am sichersten ist bisher die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Merkurosulfat ermittelt. Es ergab sich

$$\underrightarrow{Hg/Hg_2}SO_4 = -0{,}99 \text{ Volt.}$$

Mit Hülfe dieses Wertes folgt aus der von WRIGHT und THOMPSON bei 18° gemessenen elektromotorischen Kraft 1,514 Volt der Kette $Zn/ZnSO_4/Hg_2SO_4/Hg$ die Potentialdifferenz

$$\underrightarrow{Zn/Zn}SO_4 = 1{,}514 - 0{,}99 = +0{,}524 \text{ Volt.}$$

Dieser Wert ist jedoch noch etwas zu gross, da die Zinksulfatlösung nur zu 80% dissociiert ist. Er ist daher um

$$^1/_2 \,.\, 0{,}0002 \,.\, 291 \,.\, \log {}^{100}/_{80} = 0{,}003 \text{ Volt}$$

zu vermindern, so dass der korrigierte Wert $\mathfrak{p}$ für

$$\underrightarrow{Zn/Zn}SO_4 = +0{,}521 \text{ Volt}$$

ist. PASCHEN fand mittels der Strahlelektrode bei einer zweifach normalen Zinksulfatlösung die Zahl 0,5187, die für eine Normallösung auf 0,523 steigen, obigem Wert also sehr nahe kommen würde. Aus der bei 18° gemessenen elektromotorischen Kraft 1,10 Volt der Kette

$$Zn/ZnSO_4 \text{ norm.}/CuSO_4 \text{ norm.}/Cu$$

erhält man ferner für die Potentialdifferenz

$$\underrightarrow{CuSO_4} \text{ norm.}/Cu$$

den Wert $1{,}10 - 0{,}521 = +0{,}579$ Volt. Mithin ist die Potentialdifferenz

$$\underrightarrow{Cu/Cu}SO_4 \text{ norm.} = -0{,}579 \text{ Volt,}$$

d. h. der Elektrolyt würde das Potential $-0{,}579$ Volt haben, wenn das des Kupfers gleich Null gesetzt wird. Statt des Wertes $-0{,}579$ Volt ist aber unter Berücksichtigung des Dissociationsgrades des Elektrolyten der genauere Wert $-0{,}582$

zu setzen, und dieser Wert ist auch durch das Experiment gefunden worden, nämlich durch Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Kette

$$Hg/Hg_2Cl_2 \text{ gelöst in } NaCl/CuSO_4 \text{ norm.}/Cu$$

So lässt sich die Potentialdifferenz der verschiedenen Metalle M gegen die Normallösungen ihrer Salze berechnen, wenn man von dem Werte 0,521 die empirisch bestimmbare Potentialdifferenz der Kette $Zn/ZnSO_4/MSO_4/M$ subtrahiert. In der folgenden Tabelle XV sind unter A die betreffenden, mit äquimolekularen Lösungen konstruierten DANIELLschen Ketten, unter B die elektromotorischen Kräfte derselben, welche von den unter C namhaft gemachten Autoren bei 18° gemessen sind, und unter D die berechneten und korrigierten Potentialdifferenzen $\mathfrak{p}$ der Metalle gegen die Normallösungen ihrer Salze verzeichnet.

Tab. XV.

A.	B.	C.	D.
$\overrightarrow{Zn/ZnSO_4}/MgSO_4/Mg$	— 0,725 Volt	Wright u. Thompson	$\overrightarrow{Mg/MgSO_4}$ = + 1,243 Volt
$Zn/ZnSO_4/CdSO_4/Cd$	+ 0,360 „	F. Braun	$Cd/CdSO_4$ = + 0,158 „
$Zn/ZnSO_4/FeSO_4/Fe$	+ 0,440 „	F. Braun	$Fe/FeSO_4$ = + 0,078 „
$Zn/ZnSO_4$/Pb acet/Pb	+ 0,607 „	Wright u. Thompson	Pb/Pb acet. = — 0,089 „
$Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$	+ 1,100 „	F. Braun	$Cu/CuSO_4$ = — 0,582 „
$Zn/ZnSO_4/Ag_2SO_4/Ag_2$	+ 1,539 „	Wright u. Thompson	Ag_2/Ag_2SO_4 = — 1,024 „

Die in der Kolumne D stehenden Zahlen sind für die Metalle charakteristische Grössen, wofern nur die Temperatur von 18° und die Koncentration der Normallösungen ihrer Salze vorausgesetzt wird. Die Natur der Anionen ist im allgemeinen gleichgültig. Sie kommt wesentlich dann erst in Betracht, wenn sie die Löslichkeit der Salze stark vermindert. Zwar dürften jene Werte noch mit Fehlern von einigen Hundertsteln Volt behaftet sein, weil sie sämtlich auf einer ein-

zigen Messung, nämlich der der Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Merkurosulfat, beruhen. Aber es ist nur eine Frage der Zeit, dass Messmethoden ausfindig gemacht werden, welche zu noch genaueren Bestimmungen der $\mathfrak{p}$-Werte führen. Das Vorzeichen dieser Werte wird gemäss der Gleichung für $\mathfrak{p}$ durch das Verhältnis der Werte von P und p bedingt, ist also, da für Normallösungen $p = 22,3$ Atm. zu setzen ist, nur von P abhängig.

Aus jener Gleichung lassen sich die Grössen P berechnen. In der Tabelle XVI sind die Resultate zusammengestellt.

Tab. XVI.

1	2	3	4
Metall	Valenz	Lösungstension P in Atmosphären	Gewicht der Metalle in 1 Liter Sulfatlösung in Grammen
Mg	2	$0,115 . 10^{44}$	$1,238 . 10^{43}$
Zn	2	$1,786 . 10^{19}$	$0,520 . 10^{20}$
Cd	2	$0,599 . 10^{7}$	$3,166 . 10^{7}$
Fe	2	$1,068 . 10^{4}$	$2,676 . 10^{4}$
Pb	2	$1,950 . 10^{-2}$	$1,805 . 10^{-1}$
Cu	2	$2,228 . 10^{-19}$	$0,313 . 10^{-20}$
Hg	1	$2,178 . 10^{-16}$	$0,390 . 10^{16}$
Ag	1	$0,567 . 10^{-15}$	$0,547 . 10^{-19}$

Die Lösungstensionen der Metalle zeigen somit abgesehen vom Blei teils sehr hohe, teils sehr niedrige, auf den ersten Blick schwer verständliche Werte. Vergegenwärtigt man sich aber, dass man im Sinne der NERNSTschen Theorie unter der Lösungstension eines Metalles das Bestreben desselben versteht, den osmotischen Gegendruck der in der Lösung bereits vorhandenen Kationen zu überwinden, um seine Atome selbst zu ionisieren, so müssen die Zahlen der Kolumne 3 diejenigen osmotischen Drucke bedeuten, welche die Kationen des Elektrolyten eben aufweisen müssten, damit die Ionisierung unmöglich wäre, und der Wert $\mathfrak{p}$ gleich Null würde. Dies wäre der Fall, wenn in einem Liter der Sulfatlösung die mittels der

Formel $pV = RT$ berechneten, in Grammen ausgedrückten Mengen der Metalle (Kolumne 4) enthalten wären. Diese Mengen sind aber ausser beim Blei ebenfalls entweder sehr hoch oder sehr niedrig, so dass sie die in einem Liter der Normalsulfatlösungen vorhandenen g-Atommengen der Metalle (für Hg und Ag die doppelten Atommengen) entweder bedeutend übertreffen oder hinter ihnen bedeutend zurückbleiben.

Hieraus ergiebt sich, dass die $\mathfrak{p}$-Werte für die Metalle Mg, Zn, Cd, Fe stets positiv, und die der Metalle Cu, Hg, Ag stets negativ sein müssen, selbst wenn die Koncentrationen der Elektrolyte innerhalb der möglichen Grenzen schwanken. Es wird dies verständlich, wenn man der Lösungstension der Metalle den Charakter eines osmotischen Druckes zuschreibt und die Theorie der elektrolytischen Dissociation, nach welcher ein Energieverbrauch zur Spaltung der Molekeln des Elektrolyten in seine Ionen nicht mehr in Frage kommt, anerkennt. Man begreift, dass der Elektrolyt, in welchen Zink eingetaucht wird, ein positives, und das Metall selbst ein negatives Potential annimmt, weil sich die Tendenz des Zinks geltend macht, dem Elektrolyten positiv geladene Ionen zuzuführen. Beim Kupfer aber muss der umgekehrte Fall eintreten, denn der osmotische Druck der Kupferionen des Elektrolyten überwiegt die Lösungstension des Kupfers. Daher ist die Disposition gegeben, dass Kationen ihre positiven Ladungen an das Kupfer abgeben, und der Elektrolyt ein negatives Potential erhält. Wird nun die Kette $Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$ geschlossen, so tritt sowohl die Lösungstension des Zinks, als auch der osmotische Druck der Kupferionen dauernd in Wirksamkeit, und die Folge dieser Kraftäusserungen ist, dass der elektrische Strom im Schliessungsbogen vom Kupfer zum Zink, von der Kathode zur Anode geht.

Sollen die $\mathfrak{p}$-Werte der Tabelle XV richtig sein, so muss die experimentell ermittelte elektromotorische Kraft π einer Kette, welche aus irgend zwei Metallen jener Reihe und ihren äquimolekularen Salzlösungen kombiniert ist, gleich sein der Differenz der für diese Metalle berechneten $\mathfrak{p}$-Werte. Die Erfahrung bestätigt diesen Schluss. So fand Streintz für die Kette $Cd/CdSO_4/CuSO_4/Cu$

$$\pi = 0{,}743 \text{ Volt},$$

und die Rechnung ergiebt

$$+0{,}158 + 0{,}579 = 0{,}737 \text{ Volt}.$$

An der Kette $Mg/MgSO_4/Ag_2SO_4/Ag$ beobachtete man

$$\pi = 2{,}212 \text{ Volt},$$

während sich

$$\pi = +1{,}243 + 1{,}012 = 2{,}255 \text{ Volt}$$

berechnet.

Auch durch den Versuch kann mittels des Galvanoskops der Unterschied der elektromotorischen Kräfte dieser beiden Ketten leicht demonstriert werden, wenn man letztere so konstruiert, dass die Dimensionen der entsprechenden Metalle gleich, und die Koncentrationen der Elektrolyte äquimolekular sind. In kleine Thonzellen (7×2 cm) stecke man die Anoden, nämlich 9 mm dicke, gegossene Stäbe von Kadmium bezw. Magnesium. Als Kathoden dienen cylindrisch gebogene Bleche aus Kupfer bezw. Silber, welche 6 cm hoch und 8 cm breit sind. Die Elektrolyte enthalten auf 1 Liter Wasser 10 g Kadmiumsulfat, 9,3 g Kupfersulfat, 9,3 g Magnesiumsulfat und 11,5 g Silbersulfat. Dem Galvanoskop werden 500 Ohm vorgelegt. Die Kadmium-Kupferkette ergiebt dann den Ausschlag 7, die Magnesium-Silberkette den Ausschlag 15.

Aus jenen Übereinstimmungen zwischen Theorie und Empirie folgt ferner im Einklang mit der NERNSTschen Theorie, dass die elektromotorische Kraft einer Kette ihren Sitz wesentlich an den Stellen hat, wo die Metalle mit ihren Elektrolyten aneinander grenzen.

Schaltet man endlich zwei verschiedene DANIELLsche Ketten von der Beschaffenheit, dass die Kathode der einen und die Anode der andern aus demselben Metall bestehen, hintereinander, so lässt sich erwarten, dass die gesamte elektromotorische Kraft der Kombination gleich derjenigen der Kette ist, welche die Anode der einen als Anode und die Kathode der andern als Kathode enthält. Für die Kombination der Ketten $Zn/ZnSO_4/CdSO_4/Cd$ und $Cd/CdSO_4/CuSO_4/Cu$ berechnet sich

$$\pi = (0{,}521 - 0{,}158) + (0{,}158 + 0{,}582) = 1{,}103 \text{ Volt},$$

und thatsächlich ist für die Kette $Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$ der nämliche Wert gefunden. (Gesetz der Spannungsreihe.)

Somit führen die vorstehenden Erörterungen dazu, jene nach den $\mathfrak{p}$-Werten geordnete Reihe der Metalle als die wahre elektrische Spannungsreihe anzusehen. Dieselbe ist wesentlich chemischer Natur, da die Lösungstension eine chemische Konstante der Metalle ist (auch gemäss der Oxydationsfähigkeit ordnen sich die Metalle nach derselben Reihe). Aus den Bestimmungen der P-Werte nach Neumann ergiebt sich folgende Spannungsreihe der Metalle

Mg, Al, Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Pb, H, Sn, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Die früher aufgestellten Spannungsreihen sollten sich auf die Potentialdifferenzen der Metalle unter sich beziehen, wie man sie mittels des Kondensators durch Messungen in freier Luft glaubte ermittelt zu haben, und man war der Ansicht, dass jene Potentialdifferenzen fast ausschliesslich bei der Entstehung der elektromotorischen Kräfte Voltascher Ketten massgebend wären. Indessen übersah man, dass die Isolierfähigkeit der Isolierschicht des Kondensators keine absolute ist, da der Feuchtigkeits- und Salzgehalt der Luft bei den Messversuchen wie ein Elektrolyt wirkt. Thatsächlich sind nach Edlunds Untersuchungen über die Peltierwärmen die Potentialdifferenzen der Metalle untereinander sehr kleine Grössen, welche die elektromotorischen Kräfte der Voltaschen Ketten nur wenig beeinflussen. Dass die direkte Berührung der Metalle für das Zustandekommen der elektromotorischen Kraft ganz unwesentlich ist, letztere vielmehr ihre Entstehung der Einwirkung der Metalle und Elektrolyte verdankt, geht schon aus folgendem einfachen Versuch hervor. An ein Markstück und ein Zwanzigpfennigstück aus Nickel löte man Kupferdrähte und lege diese an das Galvanoskop an. Die Nadel bleibt völlig in Ruhe, wenn man die gut gereinigten Münzen aufeinander drückt. Aber die Zwischenschaltung einer Scheibe aus Fliesspapier genügt schon, einen wenn auch sehr kleinen Ausschlag hervorzurufen. Dagegen schlägt

die Nadel plötzlich um circa 12 Teilstriche aus, falls man das Fliesspapier mit einem Tropfen einer Kochsalzlösung anfeuchtet. Infolge der Polarisation kehrt sie freilich innerhalb einer Minute auf Null zurück (s. 6. Kapitel).

Es ist daher dringend geboten, von den früheren Spannungsreihen abzusehen, um so mehr, als es dem Gesetz der Erhaltung der Energie völlig widerspricht, dass durch die blosse Berührung zweier Körper elektrische Energie gewonnen werden könnte. Ausserdem ist nach der alten Kontakttheorie nicht einzusehen, welche Rolle die Elektrolyten bei der Stromerzeugung spielen, und welche Bedeutung die chemischen Processe in den Ketten haben sollten.

In betreff des Wasserstoffs sei bemerkt, dass derselbe nach seinem ganzen Wesen als ein Metall zu betrachten ist, zumal da er von gewissen Metallen, insbesondere vom Palladium, in grosser Menge aufgenommen wird[1]) und mit diesem Produkte liefert, welche als Legierungen gelten. Sättigt man nun auf elektrolytischem Wege eine kleine Platte aus Palladium mit Wasserstoff und senkt sie in eine Kupfersulfatlösung, so bedeckt sie sich sehr bald mit einer glänzenden Schicht von Kupfer. Ebenso werden Au, Pt, Ag, Hg gefällt, nicht aber Pb, Fe, Cd, Zn, Mg. Im Einklang hiermit steht die Thatsache, dass die Metalle der letzten Art sich in Säuren unter Wasserstoffentwickelung lösen, während die Metalle der ersten Art, falls sekundäre Reaktionen wie bei der Salpetersäure ausgeschlossen sind, aus den Säuren keinen Wasserstoff entwickeln. Die Lösungstension des vom Palladium adsorbierten Wasserstoffs muss also einen Wert haben, der zwischen derjenigen des Kupfers und derjenigen des Bleis liegt. In der That fand man durch den Versuch bei 17^0 zwischen einer Palladium-Wasserstoffplatte und einer normalen Säure die Potentialdifferenz — 0,23 Volt, wenn das Potential der ersteren gleich Null gesetzt wird; und hieraus ergiebt die Rechnung für die Lösungstension des Wasserstoffs den Wert von $2{,}414 . 10^{\;3}$ Atm.

Von den künftigen Forschungen der Elektrochemiker ist

---

[1]) Palladium nimmt an Wasserstoff das 936fache seines eignen Volumens auf.

zu erwarten, dass die Reihe der $\mathfrak{p}$-Werte weiter vervollständigt wird. Diese der Zukunft vorbehaltenen Arbeiten werden aber nicht nur zum genaueren Ausbau der neuen elektrochemischen Theorie beitragen, sondern auch, wie OSTWALD hervorhebt, auf die reine Chemie fruchtbringend einwirken, namentlich insofern, als sie eine Bestimmung der chemischen Affinität ermöglichen werden.

Die genauere Kenntnis der Spannungsreihe der Metalle in Elektrolyten hat ferner ein hohes praktisches Interesse. Überall, wo Gebilde aus verschiedenen Metallen, sei es Legierungen, sei es Kombinationen verschiedener, sich berührender Metalle, sei es endlich Metalle mit mechanisch oder galvanostegisch hergestellten Metallüberzügen, dem Einfluss der atmosphärischen Niederschläge unterworfen sind, ist die Disposition zur Entstehung kurz geschlossener Ketten gegeben. In denselben fungiert das eine Metall als Ableitungs-, das andere als Lösungselektrode. Das letztere ist daher der Zerstörung am meisten preisgegeben, während das erstere in gewissem Grade geschützt ist. Ein verzinkter Eisendraht wird also an den Stellen, wo die Zinkschicht verletzt ist, nicht so stark rosten, wie wenn er des Zinküberzugs gänzlich entbehrte.

Ohne dass näher auf die Einzelheiten eingegangen wird, mögen hier nur noch einige Bemerkungen über das Verhalten des Eisens zum Zinn Platz finden. Ein DANIELLsches, mit einer Thonzelle versehenes Element aus einem Eisenblechcylinder, einem gegossenen Zinnstab und den äquimolekularen, möglichst säurefreien Lösungen der Chlorüre beider Metalle giebt am Galvanoskop einen mehrere Stunden konstanten Ausschlag in dem Sinne, dass das Eisen Lösungselektrode (Anode) ist, und wie zu erwarten ist, bedeckt sich der Zinnstab mit einer Schicht schwammigen Zinns (siehe die NEUMANNsche Spannungsreihe). Aber die elektromotorische Kraft des Elementes nimmt sogleich ab, wenn man die Zinnchlorürlösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt. Kommen auf 16 Vol. dieser Lösung 2 Vol. Chlorwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1,124, so ist die Kette stromlos, und wird noch ein Volumen der Säure zugefügt, so kehrt sich die Polarität der Kette sogar um, indem jetzt das Zinn zur Anode wird.

Dieser Wechsel der Polarität ist ferner zu beobachten, wenn man zwei gleich grosse, mit nassem Quarzsand polierte Stäbe von ausgeglühtem Schmiedeeisen und reinem Zinn (7 mm dick und 90 mm lang) nach Figur 39 in Säuren oder Salzlösungen eintaucht, deren Koncentrationen sich innerhalb gewisser Grenzen bewegen. In $^1/_{1000}$ bis $^1/_{100}$ normaler Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure (0,049 bis 0,49 g H_2SO_4 bezw. 0,0365 bis 0,365 g HCl pro Liter) verhält sich das Eisen im Moment des Eintauchens der Stäbe kathodisch, wird aber anodisch, nachdem die Kette 10 bis 20 Minuten offen gestanden hat. In den Normalsäuren bleibt das Eisen, selbst wenn die Kette 24 Stunden kurz geschlossen ist, Ableitungselektrode, und nun ist mittels des Quecksilberchlorids Zinn in der Lösung nachweisbar. Am auffälligsten ist jener Polwechsel in einer halbnormalen Ammoniumnitratlösung (40 : 1000), denn schon innerhalb einer Minute schlägt die Nadel des Galvanoskops nach der entgegengesetzten Seite aus. Das Eisen ist hier nur momentan Kathode und fungiert bald darauf als Anode. Trocknet man die Elektroden sorgfältig ab, so tritt beim Eintauchen derselben die Erscheinung wiederum ein. Das Eisen bleibt aber Kathode, falls jene Salzlösung bedeutend verdünnter oder koncentrierter ist. Ähnliche Resultate ergiebt auch eine Lösung von Natriumchlorid. Dieselbe muss normal bis dreifach normal sein (58,5 bis 175,5 g : 1000), wenn sich die Polarität des Eisens umkehren soll.

Aus diesen Versuchen geht offenbar hervor, dass Eisen und Zinn in der Spannungsreihe einander sehr nahe stehen. Es möge dahingestellt bleiben, durch welche sonstigen Ursachen die Polarität in einer aus beiden Metallen zusammengesetzten einfachen Kette bedingt wird. Jedenfalls haben hierauf die Koncentrationen der Elektrolyte einen wesentlichen Einfluss.

Auf galvanische Vorgänge führt man die bekannte Thatsache zurück, dass verzinntes, der atmosphärischen Luft ausgesetztes Eisen dem Rosten mehr unterliegt als das blosse Eisen. Soll diese Annahme richtig sein, so müssten die atmosphärischen Niederschläge als Elektrolyte auf die Kombination Eisen-Zinn derartig wirken, dass das Eisen zur Lösungselektrode wird. Es müssten sich infolgedessen Eisensalze bilden, die unter Abspaltung der Säuren in Rost übergehen.

Folgende Versuche dürften zur Bestätigung jener Ansicht beitragen. Der Apparat Fig. 39 wird mit 124 cm^3 destillierten Wassers gefüllt. Nach dem Eintauchen des Eisen- und des Zinnstabes, die mit dem Galvanoskop verbunden sind, bleibt die Nadel des letzteren in Ruhe. Hierauf werden Sauerstoff und gut gewaschenes Kohlendioxyd eingeleitet. Die Nadel zeigt noch auf Null. Wenn aber nur 1 cm^3 zehntel-normaler Natriumchloridlösung (0,00585 g NaCl) und 1 cm^3 halb-normaler Ammoniumnitratlösung (0,04 g NH_4NO_3) zugesetzt werden, so schlägt die Nadel aus. Das Eisen erweist sich thatsächlich als Anode, und schon nach einer Stunde, in welcher die Kette mit dem Galvanoskop verbunden bleibt, ist auf dem Eisen eine dünne, gelbe Rostschicht zu bemerken.

Lässt man ferner eine mit normaler Natriumchloridlösung gefüllte Eisen-Zinnkette 13 Stunden kurz geschlossen stehen, so bilden sich flockige Rostmassen mit einem Eisengehalt von 0,003 g. Dagegen ergiebt die Analyse in dem Rost, der sich während derselben Zeit absetzt, wenn sich der Eisenstab allein in der Lösung befindet, nur 0,0018 g Eisen.

Eisenblech wird bekanntlich, um es vor dem Rosten zu schützen, verzinnt und dient unter der Bezeichnung „Weissblech“ zur Herstellung der verschiedensten Geräte des Haushaltes. Wird aber der Zinnüberzug verletzt, und das Eisen blossgelegt, so tritt auch das Rosten an den betreffenden Stellen sehr bald ein und greift schneller um sich, als wenn das Blech nicht verzinnt wäre. Man braucht ein Weissblech, auf welchem mittels eines Messers die Zinnschicht strichweise entfernt ist, im Sommer nur zwei Tage der feuchten Luft auszusetzen, um die roten Roststriche zu erhalten. Dagegen zeigt ein ebenso behandeltes verzinktes Eisenblech keine Spur von Rost.

---

6. Kapitel.

Haftintensität und Polarisation.

Die Ergebnisse des vorigen Abschnitts sind ferner insoweit von Bedeutung geworden, als sie über den Wert der zur elektrolytischen Zersetzung einer Substanz erforderlichen Minimalspannung Aufschluss geben und die Erscheinungen der Polarisation, über deren Theorie man bisher sehr im unklaren war, dem Verständnis näher bringen. Auf Polarisation führt man bekanntlich die Thatsache zurück, dass der Strom, sowohl derjenige, der in einer einfachen VOLTAschen Kette erzeugt wird, wie derjenige, der eine elektrolytische Zelle passiert, stets geschwächt wird, falls er in den Elektrolyten oder an den Elektroden Veränderungen hervorbringt.

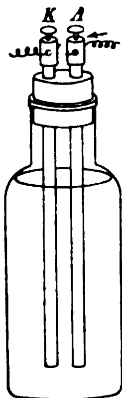


Fig 39.

Fig. 39 stelle eine mit normaler Kupfersulfatlösung gefüllte elektrolytische Zelle dar, in welche als Elektroden die Kupferstäbe *A* und *K* eingesenkt sind. An beiden besteht die Potentialdifferenz von $+0{,}582$ Volt, da an beiden Elektroden die Kupferionen das Bestreben haben sich abzuscheiden. Man konstruiere sich ferner ebenfalls nach Fig. 39 aus Zink, verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) und Eisen ein galvanisches Element. Seine elektromotorische Kraft ist an sich schon gering. Aber man schwäche den Strom des Elements noch dadurch, dass man etwa 1000 Ohm einschaltet. Nun verbinde man *A* mit dem Eisenpol, *K* mit dem Zinkpol und schliesse in den Stromkreis das Galvanoskop ein. Trotz der minimalen an *A* und *K* hervorgebrachten Potentialdifferenz passiert der Strom die Zersetzungszelle, und zwar ist der Nadelausschlag für längere Zeit konstant. An *A* verstärkt er das an sich schon positive Potential. Es wandern infolgedessen die Kupferionen von *A* nach *K*. Die SO_4-ionen veranlassen an *A* das Kupfer, neue Kupferionen in den Elektrolyten zu schicken, und zwar in dem Masse, als die Kupferionen an *K*, wo durch den eingeführten Strom das positive Potential verringert wird, ihre Ladungen verlieren. Die Koncentration des Elektrolyten bleibt

also konstant, und die Elektroden verändern sich nicht. Der Strom hat nur zur Folge, dass Kupfer von *A* nach *K* transportiert wird.[1]) Dass hierzu aber eine sehr geringe Potentialdifferenz ausreicht, liegt daran, dass die zur Ionenbildung an der Elektrode *A* erforderliche Energie (17500 cal. für 1 g-Atom Kupfer) bei der Entionisierung an der Elektrode *K* geliefert wird.

Ersetzt man die Kupferstäbe *A* und *K* durch Zinkstäbe und die Lösung von Kupfersulfat durch eine solche von Zinksulfat, so ist der Erfolg ganz entsprechend. Nur ist der Nadelausschlag etwas geringer, und wegen der positiven Ionisierungswärme des Zinks (32600 cal. für 1 g-Atom Zink) wird an *A* die Energie frei, an *K* verbraucht.

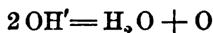
In beiden Fällen zeigt das Galvanoskop nach Ausschluss des elektrolysierenden Stromes keinen Polarisationsstrom an, sondern die Nadel kehrt nach Ausschaltung des Primärstromes auf Null zurück. Die Elektroden erweisen sich als unpolarisierbar, eine Eigenschaft, die immer dann zutrifft, wenn ein Primärstrom in der Zersetzungszelle keine substantiellen Veränderungen hervorruft, es also gleichgültig ist, in welcher Richtung er die Zelle passiert. Dieselben Verhältnisse walten auch in den DANIELLschen Ketten ob, und deshalb ist die elektromotorische Kraft derselben konstant, falls nicht infolge zu langen Gebrauchs erhebliche Änderungen der Koncentration der Elektrolyte eintreten.

Wenn aber die Elektroden unlöslich sind, also die Anode dem Elektrolyten keine Ionen zuzuführen vermag, so ist der Befund ein anderer. *A* und *K* (Fig. 39) seien Platinelektroden, und der Elektrolyt sei Normalschwefelsäure. Verbindet man mit diesen Elektroden die Pole eines kräftigeren Stromes, etwa einer Akkumulatorzelle, so erfolgt eine dauernde Zersetzung. Der Nadelausschlag bleibt fast konstant. Es wandern die Wasserstoffionen nach *K* und werden frei. Die SO_4-ionen wenden sich nach *A* und würden, wenn sie im freien Zustand existenzfähig wären, entionisiert werden.

---

[1]) Wenn freilich der eingeleitete Strom stärker und von längerer Dauer wäre, so würde an den Elektroden sehr bald eine Verschiedenheit der Koncentrationen eintreten, die einen dem Primärstrom entgegengerichteten Koncentrationsstrom zur Folge hätte.

Thatsächlich wird an *A* Sauerstoff entbunden, und zwar 1 g-Atom Sauerstoff auf je 2 g-Atome an der Kathode entstehenden Wasserstoffs. Der Sauerstoff bildet sich dadurch, dass anstatt eines SO_4-ions zwei OH-ionen des Wassers, welches in gewissem Grade, wenn auch äusserst wenig, dissociiert ist, nach der Gleichung



$$2\,OH' = H_2O + O$$

neutral werden. Sowie aber OH-ionen verschwinden, dissociiert sich das Wasser von neuem, so dass sich jene Processe wiederholen. Die an den Elektroden auftretenden Gase werden nun vom Platin teilweise adsorbiert. Jedoch beim Kurzschluss der Zersetzungszelle streben sie danach, wieder in den Ionenzustand überzugehen. Es sind daher die Bedingungen für eine Gaskette gegeben, und das Galvanoskop zeigt thatsächlich einen dem Primärstrom entgegengesetzt gerichteten Polarisationsstrom an. Die Natur der Oxysäure sowie ihre Koncentration ist für die elektromotorische Kraft des Polarisationsstroms nebensächlich, da die Adsorption der Gase durch jene Momente nicht beeinflusst wird.

Liefert für die Zersetzungszelle $Pt/H_2SO_4/Pt$ jene schwache Zink-Eisenkette den Primärstrom, so schlägt die Nadel des Galvanoskops im Sinne des letzteren nur schwach aus und kehrt sehr bald auf Null zurück. Dieser kurze Zeit anhaltende Nadelausschlag rührt aller Wahrscheinlichkeit nach daher, dass einige wenige Wasserstoffionen, da die Lösungstension des Wasserstoff bei weitem geringer ist als der osmotische Druck der vorhandenen Wasserstoffionen, ihre Ladungen an *K* abgeben. Der weitere Stromdurchgang wird aber gehemmt, weil der Primärstrom zu schwach ist, an *A* die OH-ionen zu neutralisieren, und infolgedessen die SO_4-ionen die H-ionen von *K* her anziehen, so dass eine Entladung derselben nicht mehr möglich ist. Immerhin unterhält der Primärstrom an den Elektroden eine gewisse Potentialdifferenz, indem die Zersetzungszelle nach Art eines Kondensators wirkt. Wird die Zelle kurz geschlossen, so entsteht, während sich die Ladungen der Elektroden ausgleichen, der Polarisationsstrom, der einen entgegengesetzt gerichteten, kurze Zeit anhaltenden Nadelausschlag veranlasst.

Für derartige Polarisationsversuche ist es sehr zweckmässig, nach FRIEDRICH C. G. MÜLLER *(Ztschr. für d. physik. u. chem. Unt. 8, 1895)* die Umschaltungen mittels eines Morsetasters T zu bewirken. Die Versuchsanordnung ist aus der Figur 40 zu ersehen. Wird der Primärstrom nur von einem Trockenelement E_1 geliefert, und besteht die Zelle Z aus $Pt/H_2SO_4/Pt$, so geht die Nadel des Galvanoskops G_1, welches die Richtung des Primärstroms anzeigt, sehr bald auf Null zurück, und G_2 giebt einen kurz dauernden Polarisationsstrom von entgegengesetzter Richtung an. Der Flüssigkeitsfaden im Manometer M

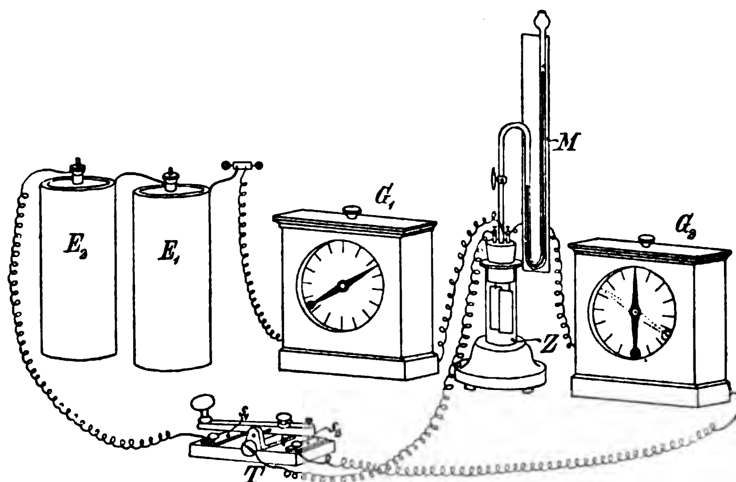


Fig. 40.

steigt nicht, da Gasentwickelung nicht eintritt. Letztere ist erst nach Einschaltung eines zweiten Trockenelementes E_2 am Manometer (welches mit einem Dreiweghahn versehen ist) zu erkennen, und jetzt ist auch der Ausschlag in G_1 konstant.

Man hat nun beobachtet, dass sich der Primärstrom dann erst dauernd Durchgang durch die verdünnte Schwefelsäure erzwingt, wenn die Klemmenspannung bei A und K durchschnittlich 1,6 Volt beträgt.[1]) Demgemäss ist anzunehmen,

[1]) Die Angaben in betreff dieses Wertes weichen sehr voneinander ab. Es sind bei dieser Gaspolarisation noch besondere Faktoren von Einfluss, wie die Löslichkeit der Gase in Wasser und ihre Adsorption an den

dass es zur Neutralisation der OH-ionen einer bestimmten Potentialdifferenz bedarf, und zwar würde dieselbe

$$1{,}6 + 0{,}23 = 1{,}83 \text{ Volt}$$

sein, da zwischen der Normalschwefelsäure und dem mit Wasserstoff beladenen Platin die Potentialdifferenz + 0,23 Volt besteht, und diese der Spannung des Primärstromes zu gute kommt.

Allgemein ist nach den Versuchen von LE BLANC *(Ztschr. für physik. Chemie, 8, 299* und *12, 332)* den Ionen eine bestimmte, als Haftintensität bezeichnete Kraft zuzuschreiben, mit der sie bestrebt sind, im Ionenzustand zu verharren, d. h. die ihrer Valenz entsprechenden elektrischen Ladungen festzuhalten; und um diese Kraft zu überwinden, um also den Ionen ihre Ladungen zu entreissen, ist eine Potentialdifferenz aufzubieten, die ein bestimmtes, der Haftintensität entsprechendes Minimum noch etwas übertreffen muss. Ferner stellte LE BLANC für die Kationen fest, dass die Haftintensität derselben gleich der Potentialdifferenz ist, welche sich beim Eintauchen des Metalles in den Elektrolyten geltend macht. Wie diese ist sie gemäss der Gleichung für $\mathfrak{p}$ in erster Linie von der Lösungstension des Metalles abhängig, indessen wird sie auch von der Koncentration der Kationen und der Temperatur beeinflusst. Die Ionen der Metalle Mg, Zn, Cd, Fe besitzen folglich eine positive, die der Metalle Pb, H, Cu, Hg, Ag eine negative Haftintensität, d. h. den ersteren werden die Ladungen nur unter Aufwendung elektrischer Energie entzogen, während die letzteren bei der Neutralisation elektrische Energie verfügbar machen.

Ähnlich verhalten sich die wenigen Anionen, bei denen eine direkte Abscheidung möglich ist (Cl, Br, I).

Dass die von LE BLANC für Normallösungen bei 20° gefundenen Werte der kathodischen Polarisation *k*, welche die

---

Elektroden, die Grösse, Oberflächenbeschaffenheit und Entfernung der letzteren, der Luftgehalt des Elektrolyten etc. Diese Faktoren beeinflussen wesentlich den Druck, unter dem die Zersetzungsprodukte stehen. Mit zunehmendem Druck aber steigt die elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes (s. Gasbatterie, 4. Kapitel).

Haftintensitäten darstellen, mit den 𝔭-Werten der Tabelle XV gut übereinstimmen, beweist die folgende Zusammenstellung:

Tab. XVII.

𝔭	k
⟶ $Zn/ZnSO_4 = +0,521$	$+0,515$
$Cd/CdSO_4 = +0,158$	$+0,160$
$Cu/CuSO_4 = -0,582$	$-0,560$
$Ag/AgNO_3 = -1,024$	$-1,055$

Soll aber die Le Blancsche Theorie richtig sein, so müssen sich durch Subtraktion je zweier k-Werte die elektromotorischen Kräfte der betreffenden Daniellschen Kombinationen ergeben.

Tab. XVIII.

Daniellsches Element	π berechnet	π gefunden
$Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$	1,075	1,096 (Jahn)
$Zn/ZnSO_4/CdSO_4/Cd$	0,355	0,360 (Braun)
$Cu/CuN_2O_6/Ag_2N_2O_6/Ag_2$	0,495	0,436 (Jahn)
$Cd/CdSO_4/CuSO_4/Cu$	0,720	0,680 (Le Blanc)

Der Vergleich der Werte π entspricht obiger Folgerung, und so wird auch von dieser Seite die Nernstsche Theorie der Strombildung gestützt.

Folgender Versuch beruht auf der Verschiedenheit der Haftintensität der Kationen des Kaliums und des Wasserstoffs und ist geeignet, dieselbe zu veranschaulichen. Die Flasche *F* (Fig. 41) ist etwa zur Hälfte mit verdünnter Kaliumsulfatlösung gefüllt. In dem dicht schliessenden Pfropfen *k* sind die Elektroden *A* und *K*, die aus Zink bezw. Platin bestehen, so angebracht, dass die erstere ungefähr 2 cm, die letztere ganz in den Elektrolyten eintaucht. Ferner trägt der Pfropfen *k* das Manometerrohr *M*, den Hahntrichter *T*, dessen

spitz ausgezogene Röhre bis zum Boden der Flasche hinabreicht, und das dünne Glasstäbchen *s*, welches zuletzt in den Pfropfen einzuschieben ist. Wird die Kette unter Einschaltung eines weniger empfindlichen Galvanoskops geschlossen, so schlägt die Nadel im Sinne eines Stromes, der von *K* ausgeht, schwach aus und kehrt bald auf die Nulllage zurück. Das Zink treibt nämlich einige seiner Atome als Ionen in den Elektrolyten, während an das Platin einige Wasserstoffionen des Wassers ihre positiven Ladungen abgeben. Da aber die Zahl dieser Ionen sehr beschränkt ist, und die Kaliumionen wegen ihrer positiven, sehr bedeutenden Haftintensität den Zinkionen nicht weichen, so hört der Strom sehr bald auf. Zieht man aber das Glasstäbchen *s* aus der Durchbohrung und lässt aus dem Hahntrichter verdünnte (mit Indigo zu färbende) Schwefelsäure von einem specifischen Gewicht, welches höher ist als das der Kaliumsulfatlösung, ausfliessen, doch nur so viel, dass ihr Niveau das untere Ende des Zinkstabes noch nicht erreicht, so wird der Nadelausschlag weit kräftiger. Gleichzeitig erheben sich, und zwar nur vom Platin aus, Wasserstoffbläschen, die nach Einschiebung des Stöpsels *s* ein schnelles Steigen der Manometerflüssigkeit bewirken. Jetzt stehen den Kaliumionen genug SO_4-ionen zur Verfügung, und in dem Masse, als Zinkionen in Lösung gehen, treten die Wasserstoffionen der Schwefelsäure, deren Haftintensität gering ist, aus. Unter den vorliegenden Umständen löst sich das Zink beim Schluss der Kette dauernd auf, obwohl es von der Schwefelsäure gar nicht berührt wird.

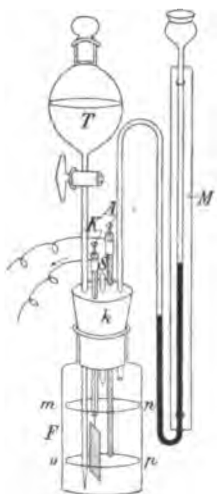


Fig. 41.

Da nach der Dissociationstheorie die Ionen eines Elektrolyten in dem letzteren eine selbständige Existenz haben, so muss, falls sekundäre Reaktionen ausgeschlossen sind, zur Zersetzung des Elektrolyten den (indifferenten) Elektroden eine Potentialdifferenz π erteilt werden, welche die algebraische

Summe der Haftintensitäten eben noch übertrifft. Die Haftintensitäten aber sind gleich den Grössen $\mathfrak{p}_1$ und $\mathfrak{p}_2$, nämlich gleich denjenigen Potentialdifferenzen, welche der positive und negative Bestandteil der zu zersetzenden Substanz bei der obwaltenden Temperatur und den jeweiligen Koncentrationsverhältnissen an den Elektroden selbst hervorrufen würden, wenn sie die Ionenform annehmen. Hat π jenen Wert, den man als Zersetzungsspannung bezeichnet hat, erreicht, so giebt das Galvanoskop einen dauernden Ausschlag. Die Ionen scheiden sich nunmehr an den Elektroden in solchen Mengen ab, welche der Menge i des die Zelle passierenden Stromes proportional sind, und zwar ist, wenn W den Widerstand des gesamten Stromkreises bedeutet,

$$i = \frac{\pi - (\mathfrak{p}_1 + \mathfrak{p}_2)}{W}.$$

Zu diesen Sätzen gelangte Le Blanc auf Grund seiner Untersuchungen. Mag auch die Voraussetzung, dass allen Ionen einer Art die nämliche Haftintensität zukomme, nicht völlig einwandfrei sein, so hat doch jene Theorie den Vorzug gegenüber andern, die Vorgänge der Elektrolyse und der Polarisation verständlich zu machen. Durch den Versuch lässt sich dieselbe veranschaulichen, indem man der Reihe nach die Normallösungen einiger Verbindungen mit gemeinsamem Anion, wie $ZnSO_4$, $CdSO_4$, H_2SO_4 und $CuSO_4$ zwischen Platinelektroden in derselben Zersetzungszelle (Fig. 12) mittels der nämlichen Stromquelle unter Einschaltung eines Galvanoskops und eventuell noch eines gewissen Widerstandes der Elektrolyse unterwirft. Die Ausschläge der Nadel müssen dann je nach dem Elektrolyten vom Zinksulfat an wachsen. Die Zersetzungsspannung der Sulfatlösungen des Zinks und Kadmiums muss grösser, die der Kupfersulfatlösung kleiner als die Zersetzungsspannung 1,6 Volt der verdünnten Schwefelsäure sein. An der Anode werden in allen vier Fällen OH-ionen entladen, die nach dem Früheren eine Potentialdifferenz $\mathfrak{p}_2 = + 1{,}83$ Volt erfordern. Die theoretischen Zersetzungsspannungen jener drei Sulfate sind in der Kolumne 3 der Tabelle XIX verzeichnet.

Tab. XIX.

1	2	3	4	5
Sulfat	die $\mathfrak{p}_1$-Werte der Kationen	Zersetzungsspannung $\mathfrak{p}_1 + \mathfrak{p}_2$	Bildungswärme Q cal.	Zersetzungsspannung $\pi = \frac{Q}{2 \cdot 23090}$ Volt
$ZnSO_4$	+ 0,521 Volt	2,35 Volt	$(Zn, O, SO_3\,aq) = 106900$	2,30 Volt
$CdSO_4$	+ 0,158 „	1,98 „	$(Cd, O, SO_3\,aq) = 89400$	1,94 „
$CuSO_4$	— 0,582 „	1,24 „	$(Cu, O, SO_3\,aq) = 55960$	1,21 „

In der Kolumne 4 stehen die Bildungswärmen Q der Sulfate, in 5 die hieraus berechneten Zersetzungsspannungen.[1]) Erwägt man, dass bei letzteren die Temperaturkoëfficienten ausser acht gelassen sind, so dürfte die bis auf einige Hundertstel Volt genaue Übereinstimmung der Werte der Kolumnen 3 und 5 für die Richtigkeit der Le Blancschen Theorie sprechen.

In betreff der Salze solcher Metalle, deren Kationen schwieriger entionisiert werden als die Wasserstoffionen, sei noch bemerkt, dass bei grösseren Verdünnungen der Elektrolyten die Elektrolyse schon bei Potentialdifferenzen unterhalb der theoretischen Zersetzungsspannung jener Salze eintritt. In diesem Fall werden nämlich an der Kathode nicht die Metalle, sondern die Wasserstoffionen des Wassers frei. Sind jedoch die Elektroden klein genug, ist also der Strom von höherer Dichtigkeit, und ist die Spannung gleich der Zersetzungsspannung, so scheiden sich aus den verdünnten Lösungen auch jene Metalle ab, denn unter diesen Umständen tritt bald ein Mangel an Wasserstoffionen in der Umgebung der Kathode ein. Es gelingt sogar, aus den wässrigen Lösungen der Chloride der alkalischen Erdmetalle letztere unter Anwendung höherer Stromdichten darzustellen.

Nach dem Vorigen leuchtet ein, dass sich aus einem Gemisch verschiedener Elektrolyte mit gemeinsamem Anion die Kationen in umgekehrter Reihenfolge ihrer

[1]) Über obige Formel Kolumne 5 siehe 9. Kapitel.

Haftintensitäten an der Kathode ausscheiden lassen, wenn die Klemmenspannung an den Elektroden der elektrolytischen Zelle nach und nach verstärkt wird. Dies lässt sich leicht durch folgenden Versuch darthun. In den Becher *S* (Fig. 42) bringe man eine Lösung, welche auf 1000 g Wasser 1,24 g Kupfervitriol, 110 g Eisenvitriol und 40 g Schwefelsäure enthält, senke die Platinelektroden *A* und *K* (5 × 4 cm) in einem Abstand von 6 cm ein und lege die Pole eines Stromes von vier Akkumulatoren, welchen noch ein Widerstand von 40 Ohm vorgelegt ist, an. In wenigen Augenblicken zeigt sich *K* mit einer glänzenden Kupferschicht bedeckt. Nähert man aber die Elektroden einander und schaltet jenen Widerstand aus, so überzieht sich die Kathode bald mit einer sammetschwarzen Metallschicht, weil gleichzeitig mit dem Kupfer noch Eisen gefällt wird. Letzteres weist man nach durch die Bildung von Berliner Blau, indem man die Kathode nach dem Abspülen in warme Chlorwasserstoffsäure taucht und dieser hierauf etwas Salpetersäure und Ferrocyankalium zufügt.

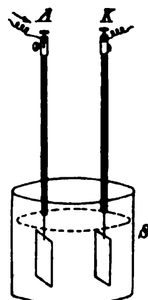


Fig. 42.

Besser noch wird die Wirkung, welche eine Steigerung der Klemmenspannung auf ein Gemisch von Elektrolyten zur Folge hat, durch folgenden Versuch demonstriert. In dem Tubus des Gefässes *G* (Fig. 43, Flasche, deren Boden abgesprengt ist) ist als Anode *A* eine kleine Platinscheibe (1,5 cm breit) befestigt. Als Kathode wird auf den Rand *ab* eine etwa 8 cm weite Platinschale *S* gesetzt, von welcher der Strom mittels der Klemme *K*

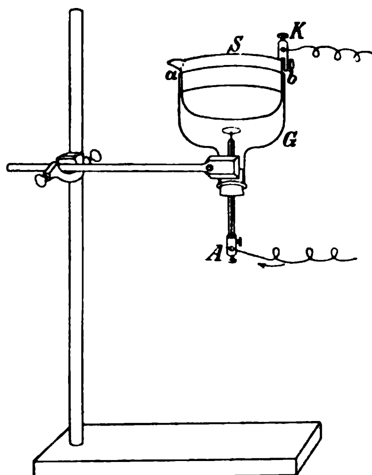


Fig. 43.

abgeleitet wird. Der Elektrolyt besteht aus 1000 g Wasser. 15,5 g Kupfersulfat, 72 g Zinksulfat und 50 g Schwefelsäure. Geht der Strom von vier Akkumulatoren, denen noch ein Widerstand von 50 bis 60 Ohm angeschlossen ist, durch die Zelle, so bildet sich auf der Schale, soweit sie eintaucht, nach einigen Minuten eine rote, glänzende Kupferschicht. Nach Ausschaltung des Widerstandes erscheint gegenüber der Anode ein 3 bis 4 cm breiter mattgrauer Fleck. Wird nun letzterer mit einem Achatpistill unter gelindem Druck bestrichen, so nimmt er ebenfalls metallischen Glanz an, und zwar zeigt sich in der Mitte ein 1 cm breiter, weisser Zinkfleck, der von einem gelben Messingring umgeben ist. Der Anode unmittelbar gegenüber hat sich also fast nur noch Zink ausgeschieden, weil in der nächsten Umgebung derselben der Strom stärker ist, und die geringen Kupfermengen bereits niedergeschlagen waren. Je weiter aber die einzelnen Partien der Schale von der Anode entfernt liegen, um so geringer ist die Spannung, um so mehr Kupferionen sind aber auch noch in der Lösung vorhanden, und um so mehr Kupfer scheidet sich mithin aus. So kommt es, dass der äussere Metallring während der kurzen Dauer des Versuchs kupferrot bleibt, wohingegen der benachbarte innere Ring aus Kupfer und Zink besteht, die beide durch Druck Messing ergeben.

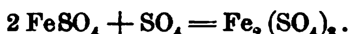
Die Erfahrung, dass aus einem Gemisch von Salzen der Schwermetalle letztere auf dem Wege der Elektrolyse nacheinander gefällt werden, hat zu wichtigen Anwendungen geführt. So arbeitet heutzutage der Hüttenchemiker nach elektrochemischen Methoden, um die Metalle quantitativ zu bestimmen.[1]) Noch bedeutender ist die elektrolytische Scheidung der Metalle für die Raffinerie des Rohkupfers und die Gewinnung des Kupfers direkt aus den Erzen geworden, denn sie allein bot die Möglichkeit, dieses für die Elektrotechnik unentbehrliche Metall in der erforderlichen Menge und Reinheit herzustellen.

Die Raffinierung eines nach den bisherigen hüttenmännischen Verfahren erzeugten Rohkupfers wird in Kupfersulfat-

[1]) Näheres siehe A. Classen, Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse, Berlin, J. Springer, 1892.

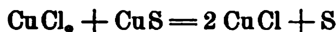
bädern vorgenommen, die mit Schwefelsäure stets sauer zu halten sind. Aus dem Rohkupfer, welches bis 40 % Verunreinigungen enthalten kann, werden Platten gegossen, die als Anoden dienen, während als Kathoden dünne Bleche von reinem Kupfer in die Bäder gesenkt werden. Die Arbeit des von Dynamomaschinen gelieferten Stromes besteht einfach in der Übertragung des Kupfers von der Anode auf die Kathode. Der grösste Teil der dem Rohkupfer beigemengten Substanzen wird von dem Anion SO_4 nicht gelöst, sondern fällt als Schlamm an der Anode nieder, wie namentlich Silber, Gold und Platin, ferner Kupfersulfide, Bleisulfat und basische Wismutsalze. Die mit dem Kupfer gleichzeitig in Lösung gehenden Zink- und Eisenmengen aber werden an der Kathode nicht gefällt, falls die Klemmenspannung ein gewisses Mass nicht überschreitet. Um den Energieverbrauch möglichst zu beschränken, muss für eine gehörige Durchmischung der Bäder gesorgt werden, da Stromverluste, von den elektrothermischen Wirkungen abgesehen, wesentlich nur durch die Gegenkraft von Koncentrationsströmen bedingt sind, welche durch eine Anhäufung der Kationen an der Anode hervorgerufen werden könnten.

Zur elektrischen Gewinnung des Kupfers direkt aus den Erzen sind die Methoden von Siemens und Höpfner in Gebrauch. Sie verfolgen das nämliche Princip. Die Kathode ist aus Kupfer, die Anode aus unlöslichen Leitern, Kohle oder Blei, gefertigt. Beide sind durch ein Diaphragma getrennt. Der Elektrolyt wird durch Auslaugung des gerösteten Erzpulvers erhalten. Die Rentabilität dieser Methoden beruht aber vor allem darauf, dass zur Lösung der Erze bestimmte Salze verwendet werden, nämlich solche, welche die bei unlöslichen Anoden sonst immer auftretende Polarisation auf ein Minimum reducieren und während der Elektrolyse immer wieder in diejenige Form übergeführt werden, die zum Auslaugen weiterer Erzmengen erforderlich ist. Im Siemensschen Verfahren liefert das Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$ das Lösungsmittel. Dasselbe giebt in den Laugekästen eine SO_4-Gruppe ab, mittels deren das CuS, Cu_2S, CuO und Cu_2O der Erze in Sulfat verwandelt wird; und in den Bädern nimmt das Ferrosalz die SO_4-Gruppe im Anodenraum wieder auf nach der Gleichung



$$2\,FeSO_4 + SO_4 = Fe_2\,(SO_4)_3\,.$$

Höpfner bedient sich zum Auslaugen der zuvor auf Kupferstein verarbeiteten Erze eines Gemisches einer Kochsalz- und Kupferchloridlösung. Nach der Gleichung



$$CuCl_2 + CuS = 2\,CuCl + S$$

entsteht Kupferchlorür CuCl, welches durch die Anwesenheit des Kochsalzes gelöst bleibt. Im Anodenraum wird Kupferchlorid nach der Gleichung



$$2\,CuCl + Cl_2 = 2\,CuCl_2$$

regeneriert. Höpfners Verfahren hat noch den grossen Vorzug, dass wegen der Einwertigkeit des Kupfers im Kupferchlorür die in den Bädern gefällten Metallmengen doppelt so gross sind als die, welche der nämliche Strom nach der Siemensschen Methode ausscheidet (s. die Versuche zur Erläuterung des Faradayschen Gesetzes).

---

7. Kapitel.

Die irreversiblen Ketten.

Wenn man Zink nebst einer schwer löslichen oder ganz indifferenten Elektrode in eine Säure stellt und diese Kette schliesst, so zwingt das Zink auf Grund seiner hohen Lösungstension die Wasserstoffionen, ihre Ladungen an jene Elektrode abzugeben. Es wird also von letzterer die Elektricität in den Schliessungsbogen abgeleitet. Der von der Kette gelieferte Strom ist anfangs am stärksten. Aber er nimmt infolge der Polarisation sehr bald ab. Denn einerseits wird die Zahl der Wasserstoffionen des Elektrolyten nach und nach verringert und die der Zinkionen erhöht, andererseits wächst der innere Widerstand der Kette, weil die Wasserstoffbläschen an der Ableitungselektrode adhärieren, und drittens macht sich zwischen dem ihr anhaftenden Wasser-

stoff und den Anionen des Elektrolyten eine Anziehung geltend, durch welche eine dem Strom entgegengesetzt gerichtete elektromotorische Kraft erregt wird.

Zur näheren Erläuterung diene der Apparat Fig. 44. Auf dem Boden des Gefässes *G* (6 × 18 cm) befindet sich ein cylindrischer, aus reinem Zink gegossener Kolben *Z*, in welchen der Zinkstab *A* eingeschraubt ist. *C* ist eine siebartig durchlöcherte, nach oben gewölbte Kupferplatte. An diese sind nach unten die Kupferstäbchen s_1, s_2, s_3, und s_4 und nach oben der Kupferstab *K* angenietet. Das Gefäss *G* ist, nachdem es mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 15) gefüllt ist, mit dem Pfropfen *P* dicht zu verschliessen. Durch die Durchbohrungen desselben sind die Stäbe *A* und *K* sowie die Gasentbindungsröhre *R* geschoben. Verbindet man nun *A* und *K* durch einen Schliessungsbogen, in welchen ein weniger empfindliches Galvanoskop eingeschaltet ist, so erweist sich dem Nadelausschlag gemäss *K* als positiver Pol, und während der Elektrolyt zwischen *Z* und *C* vollkommen klar bleibt, erscheint er oberhalb *C* infolge der nur von *C* aufsteigenden Wasserstoffbläschen deutlich getrübt. Die allmähliche Schwächung des Stromes erkennt man sowohl daran, dass die Nadel, wenn auch langsam zurückgeht, als auch daran, dass die in je 5 Minuten aus *R* entweichenden Gasmengen, die man in einem graduierten Cylinder auffängt, abnehmen.

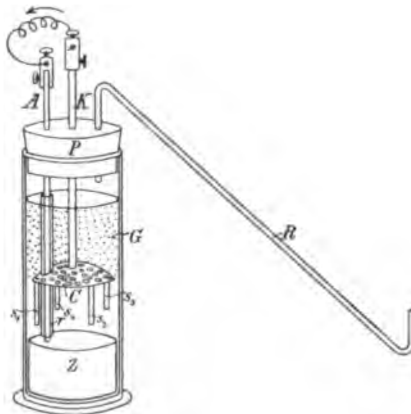


Fig. 44.

Je nachdem man ferner die Elektrode *C* hebt oder senkt, wobei ein Kontakt mit *A* durch die über *A* geschobene Glasröhre *r* vermieden wird, kann man den inneren Widerstand der Kette bedeutend vermehren oder vermindern, und dementsprechend variieren die Nadelausschläge und die auf-

gefangenen Gasvolumina (5 bis 15 cm^3 in je 5 Minuten). Man ist so imstande, auch die durch das OHMsche Gesetz bestimmte Abhängigkeit der Stromstärke von dem Widerstand zu zeigen, sowie die auch innerhalb einer Stromquelle bestehende Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes, wenngleich nur annähernd, zu demonstrieren. Drückt man endlich den Stab K so weit herab, dass die Stäbchen s den Zinkkolben berühren, so sind die Wasserstoffmengen am grössten, und die Nadel kehrt infolge des Kurzschlusses auf Null zurück. Diese Phase des Versuchs erläutert gleichzeitig das bei der technischen Verwendung galvanischer Elemente wohl in Betracht kommende Verhalten des reinen und unreinen Zinks gegen Säuren, denn es wird bewiesen, dass das Zink, welches im reinen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Schwefelsäure, abgesehen von dem ersten Moment des Eintauchens, unlöslich ist, sich darin fortdauernd lösen muss, wenn es mit Spuren eines anderen Metalles in Berührung kommt oder damit gemengt ist.

In den nach dem Typus des DANIELLschen Elementes $Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$ zusammengesetzten Ketten treten bei mässiger Stromentnahme keine weiteren Veränderungen ein, als dass sich durch die Ionisierung des Zinks und Entionisierung der Kupferionen die Koncentrationen der Elektrolyten etwas ändern. Derartige Ketten sind unpolarisierbar, und ihre elektromotorische Kraft ist konstant. Da ferner ein durch dieselben in umgekehrter Richtung geschickter, dem entnommenen gleicher Strom nichts weiter bewirkt als die Wiederherstellung der ursprünglichen Koncentrationen, so sind die DANIELLschen Ketten auch reversibel.

Anders verhält es sich mit den Ketten nach der Art der oben beschriebenen Kette $Zn/H_2SO_4/Cu$. Hier wird infolge der Lösung des Zinks und der Wasserstoffentbindung nicht allein der Elektrolyt, sondern auch die Ableitungselektrode wesentlich verändert. Die Ketten sind inkonstant und irreversibel. Ein dieselben in umgekehrter Richtung passierender Strom stellt den ursprünglichen Zustand nicht wieder her. Die NERNSTschen Gleichungen lassen sich zur Ermittelung der elektromotorischen Kraft nicht mehr benutzen. Immerhin finden doch die allgemeinen Principien der Drucktheorie auch auf

diese Ketten Anwendung wenn es gilt, die Entstehung des galvanischen Stromes zu erklären.

Die inkonstanten Ketten lassen sich aber konstant machen, und zwar dadurch, dass man der Wasserstoffabscheidung an der Ableitungselektrode vorbeugt. Man erreicht dies, indem man den Wasserstoff, nachdem er seine positive Ladung an die Kathode abgegeben hat, durch Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Salpetersäure, Superoxyde etc. zu Wasser oxy-

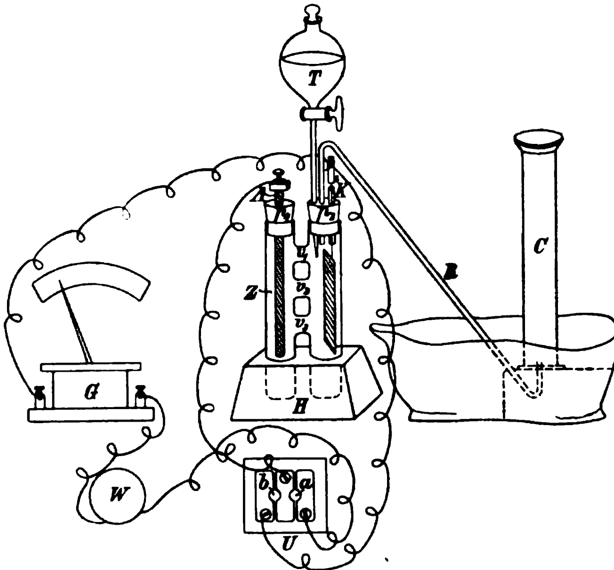


Fig. 45.

diert. Durch derartige sekundäre Reaktionen wird nun nicht allein die Polarisation überwunden, sondern die elektromotorische Kraft jener Ketten wird noch erheblich erhöht. Denn die infolge jener Oxydation freiwerdende chemische Energie geht grösstenteils in elektrische über, und zwar ist der Effekt um so stärker, je lebhafter jene Reaktionen erfolgen.

Durch die Versuchsanordnung, Fig. 45, werden diese Erscheinungen im einzelnen demonstriert. In dem Holzklotz *H* ist die Zelle *Z* befestigt, deren beide, 2 cm weite Schenkel durch die

Querstücke v_1, v_2 und v_3 kommunicieren. Der eine Schenkel ist mit dem Pfropfen p_1, durch welchen der Stab *A* aus reinem, amalgamiertem Zink gesteckt ist, verschlossen. Der Pfropfen p_2 des anderen Schenkels trägt die Platinelektrode *K*, den Hahntrichter *T* und das Gasentbindungsrohr *R*. Nachdem die Zelle *Z* mittels des Trichters *T* ganz mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 8) gefüllt ist, stellt man über die äussere Öffnung des Rohres *R* den mit Wasser gefüllten, engen Cylinder *C* und bringt in der durch die Figur angegebenen Weise die Leitungsdrähte an. Dem Galvanoskop *G* ist unter Umständen noch eine Widerstandsrolle *W* von etwa 500 Ohm anzuschliessen. Der Umschalter *U* ermöglicht die Ein- und Ausschaltung des Galvanoskops, je nachdem man den Stöpsel in das Loch *a* oder *b* steckt. Stöpselt man nun das Loch *a*, so schlägt die Nadel etwa um 7 Teilstriche aus, geht aber bald etwas zurück. Feine Wasserstoffbläschen entwickeln sich an *K*. Setzt man jetzt den Stöpsel in *b* ein, schaltet also den Widerstand des Galvanoskops nebst dem Widerstand *W* aus, so sind die Gasmengen so gross, dass im Cylinder *C* pro Minute circa 15 Bläschen aufsteigen. Nach einigen Minuten schalte man das Galvanoskop wieder ein. Infolge der Polarisation schlägt die Nadel jetzt nur noch um 5 Teilstriche aus. Man lasse hierauf aus der Spitze des Trichters *T* ungefähr 15 cm^3 wässrige, koncentrierte Chromtrioxydlösung (1 : 1) ausfliessen, die sich in beiden Schenkeln der Zelle verbreitet. Die Wasserstoffentwickelung hört sofort auf, da der Wasserstoff nach der Gleichung



$$2\,CrO_3 + 3\,H_2SO_4 + 3\,H_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O$$

unter Bildung von Chromsulfat oxydiert wird. Gleichzeitig wächst der Ausschlag der Nadel sehr bald auf Teilstrich 12. Nach $1^1/_2$stündigem Kurzschluss zeigt die Nadel noch auf 12. Erst nach zweistündigem Kurzschluss stellt sich die Nadel infolge des allmählichen Verbrauchs des Oxydationsmittels auf Teilstrich 10 ein, und nun sind in dem braunschwarz gewordenen Elektrolyten reichliche Mengen von Chromsulfat vorhanden, denn nach Zusatz von Ammoniak fällt die Chrombase aus.

Wie die Chromsäure wirkt auch die Salpetersäure. Sie wird auf die niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs reduciert und geht schliesslich, wenn ihre Koncentration zu gering geworden ist, und das Element sich zu polarisieren beginnt, in salpetersaures Ammonium über.

Da diese beiden Oxydationsmittel in den BUNSENschen Ketten als Depolarisatoren dienen, so ist jener Versuch geeignet, die Wirkungsweise dieser Ketten und die in ihnen stattfindenden Processe zu erläutern.

Inwiefern die Salpetersäure und die mit Schwefelsäure versetzte Chromtrioxydlösung nascenten Wasserstoff zu oxydieren vermögen, kann noch besonders dargethan werden, indem man jene Säuren im U-Rohr (Fig. 12) der Elektrolyse unterwirft. Während sich im Anodenschenkel Sauerstoff nachweisen lässt, bleibt die Kathode vollkommen gasfrei, und die dieselbe umgebenden Säuren lassen die oben angedeuteten Veränderungen erkennen.

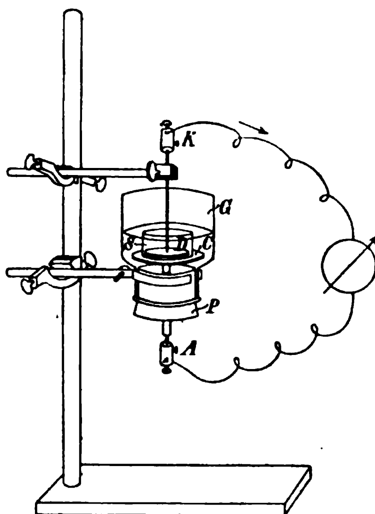


Fig. 46.

Der Apparat Fig. 46 gestattet, mehrere Oxydationsmittel nacheinander behufs der Depolarisation an die Kathode zu bringen. In dem unteren Tubus des in einem Ring befestigten Gefässes *G* befindet sich der Pfropfen *P*, durch welchen der Leitungsdraht *A* der 6 cm breiten, horizontalen Kupferscheibe *C* gesteckt ist. Auf *C* wird das 3,5 cm weite und 1 cm hohe Glasschälchen *S* gesetzt. Auf dem Boden desselben ruht die Platinscheibe *D*, deren Leitungsdraht *K* mittels einer Klemme vertikal gehalten wird. Wird nun das Gefäss *G* mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) so weit gefüllt, dass das Niveau $^1/_2$ cm über dem Rande des Schälchens *S* steht, so zeigt die Nadel des in den Stromkreis

eingeschalteten Galvanoskops anfangs einen Ausschlag von etwa 8 Teilstrichen. Sie geht in kaum 2 Minuten fast auf Null zurück. Dagegen schlägt die Nadel, sobald man kleine Mengen folgender Oxydationsmittel der Reihe nach mit der Platinplatte *D* in Berührung bringt, kräftig aus und nimmt sehr bald nach dem Verbrauch bezw. nach der Entfernung dieser Substanzen die Nulllage wieder ein:

1) einen 1 cm^3 grossen, aus einem Gemisch von Kohle und Braunstein bestehenden Würfel,[1]) der nach der jodometrischen Analyse 6,6 % disponiblen Sauerstoff bezw. 35,7 % MnO_2 enthält,
2) einen ebenso grossen, aus der Superoxydplatte eines Böseschen Akkumulators geschnittenen Würfel mit einem Gehalt von 3,3 % disponiblem Sauerstoff bezw. 52 % PbO_2,
3) verdünnte, mittels einer Pipette einzubringende Goldchloridlösung, deren Gold sich in wenigen Augenblicken als glänzender Überzug auf der Platte *D* niederschlägt,
4) Krystalle von Quecksilberchlorid, Silbernitrat und Kaliumpermanganat, die mittels Siegellack an einen Glasstab zu befestigen und nur einen Moment an die Platte *D* anzudrücken sind.

Feste Oxydationsmittel in Form der Superoxyde des Mangans und Bleis wirken bekanntlich in dem Leclanché-Element bezw. in den Akkumulatoren depolarisierend.

In dem Leclanché-Element



$$Zn/NH_4Cl/\underbrace{MnO_2\ (Kohle)}$$

ist wiederum das Zink Lösungselektrode. Als Elektrolyt dient eine koncentrierte Salmiaklösung. Das Zink löst sich in der letzteren unter Wasserstoffentwickelung wahrscheinlich nach der Gleichung



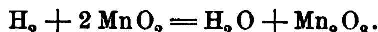
$$Zn + 2\,NH_4Cl = ZnCl_2\,.\,2\,NH_3 + H_2\,.$$

Dieser Vorgang lässt sich darthun, indem man in einem Gas-

---

[1]) Dieses Material ist in Prismenform von Keiser & Schmidt, Berlin, Johannisstr. 20, zu beziehen.

entbindungskolben ein Gemisch von Salmiak und Zinkstaub, dem man eine kleine Menge Eisenpulver zufügt, mit wenig Wasser übergiesst und das Gas, das sich schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich bildet, mittels der pneumatischen Wanne auffängt. Jener Wasserstoff wird in dem LECLANCHÉ-Element durch den Braunsteingehalt des Kohlecylinders oxydiert:



$$H_2 + 2\,MnO_2 = H_2O + Mn_2O_3.$$

Um die depolarisierende Wirkung des Mangansuperoxyds durch einen besonderen Versuch zu erkennen, befestige man in den Schenkeln eines HOFMANNschen U-Rohres (Fig. 47) ein Platinblech *A* und ein Kohle-Braunsteinprisma *K*, dessen Zusammensetzung mit derjenigen obigen Würfels übereinstimmt. Der Apparat ist mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 12) zu füllen. Beim Einleiten des Stromes wird an *A* Sauerstoff entbunden, während von *K* aus, falls der Strom durch Widerstände genügend geschwächt ist, kein Wasserstoff aufsteigt. Wie in der LECLANCHÉ-Kette werden hier die Wasserstoffionen nach der Entladung von dem Mangansuperoxyd oxydiert. Ist der Strom stärker, so sammelt sich in dem Kathodenschenkel etwas Wasserstoff an. Sein Volumen bleibt aber immer geringer als das doppelte Volumen des Sauerstoffs im Anodenschenkel.

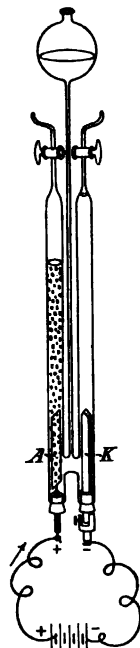


Fig. 47.

Das Depolarisationsvermögen einer Kohle-Braunsteinmasse ist offenbar um so grösser, je stärker der Strom sein darf, der eben noch Wasserstoffblasen entbindet, d. h. die Kathode eben polarisiert. Um die Leistungsfähigkeit von Kohle-Braunsteinstäben mit verschiedenem Mangansuperoxydgehalt zu prüfen, wurden in den Stromkreis des Apparates Fig. 47 noch ein Wasservoltameter von der Gestalt des HOFMANNschen, mit zwei Platinelektroden versehenen U-Rohres, ein Galvanoskop und ein Regulierwiderstand eingeschaltet. Mittels der beiden letzteren war es möglich, die Stromstärke längere Zeit konstant zu erhalten. Die Tabelle XX giebt eine Übersicht über die Resultate der

Tab. XX.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Gehalt an MnO_2	Anfangs erfolgte die Wasserstoffentbindung eben bei	Bei nahezu konstanter Stromstärke von 0,072 Amp. wurden entwickelt in						In den nächsten 75 Minuten wurden bis zur beginnenden Polarisation entwickelt		
		den ersten 25 Minuten			den folgenden 25 Minuten					
		im Voltameter	im Versuchsapparat	also durch MnO_2 wurden gebunden	im Voltameter	im Versuchsapparat	also durch MnO_2 wurden gebunden	im Voltameter	im Versuchsapparat	bei
0,03 %	0,056 Amp.	12,66 cm^3 H 6,33 cm^3 H	4,59 cm^3 H 5,96 cm^3 O	63,74 % H	12,84 cm^3 H 6,42 cm^3 O	4,60 cm^3 H 6,19 cm^3 H	61,06 % H	9,40 cm^3 H 4,70 cm^3 O	0,50 cm^3 H 4,30 . m^3 O	0,018 Amp.
2,60 %	0,090 Amp.	13,04 cm^3 H 6,52 cm^3 O	2,92 cm^3 H 6,39 cm^3 O	77,66 % H	13,98 cm^3 H 6,99 cm^3 O	4,47 cm^3 H 6,35 cm^3 O	68,03 % H	12,86 cm^3 H 6,43 cm^3 O	0,69 cm^3 H 5,52 cm^3 O	0,024 Amp.
13,00 %	0,120 Amp.	12,60 cm^3 H 6,30 cm^3 O	0,00 cm^3 H 5,30 cm^3 O	100,00 % H	12,90 cm^3 H 6,45 cm^3 O	0,00 cm^3 H 6,36 cm^3 H	100,00 % H	18,38 cm^3 H 9,19 cm^3 O	0,92 cm^3 H 8,96 cm^3 O	0,035 Amp.

Messungen und macht das Wesen eines Leclanché-Elementes vollkommen verständlich. Die Gasvolumina sind sämtlich auf Normalvolumina reduciert.

Die Zahlen der Kolumnen 2, 5, 8 und 11 zeigen, dass das Depolarisationsvermögen einer Kohle-Braunsteinkathode mit dem Superoxydgehalt, wenn auch nicht direkt proportional, steigt und bei längerem Gebrauch der Kette nach und nach abnimmt. Ferner wird die Thatsache demonstriert, dass das Leclanché-Element nur für kürzere Dauer einen konstanten Strom liefert, sich aber bei längerer Inanspruchnahme um so leichter polarisiert, je weniger Superoxyd es enthält. Da in den Kohle-Braunsteincylindern der in der Reichstelegraphie verwendeten Elemente durchschnittlich nur 1,5 % MnO_2 vorhanden ist, so darf der einer solchen Zelle zu entnehmende Strom höchstens 0,07 Amp. betragen. Hat man einen stärkeren Strom nötig, so sind mehrere Zellen in Parallelschaltung zu benutzen. Die zuweilen geäusserte Meinung, der Braunsteingehalt der Kohlekathode sei überhaupt überflüssig, ist deshalb unrichtig, da dem Versuch gemäss reine Kohle gar nicht depolarisiert.

Nach den Kolumnen 4, 7 und 10 der Tabelle XX bleibt das Sauerstoffvolumen des Versuchsapparates hinter demjenigen des Voltameters etwas zurück. Dies erklärt sich dadurch, dass das an der Kathode entstehende Mangansulfat in den Anodenschenkel diffundiert und hier wahrscheinlich zu $Mn_2(SO_4)_3$ oder noch höher oxydiert wird, denn thatsächlich nimmt der Elektrolyt an der Anode sehr bald eine rosarote Färbung an.

---

8. Kapitel.

Die Akkumulatoren.

Weit kräftiger depolarisierend als Kohle-Braunstein wirkt das Bleisuperoxyd, dessen Masse den Strom metallisch leitet. In den Stromkreis einer Batterie von 20 Akkumulatoren schalte man einen Hofmannschen Wasserzersetzungsapparat und zwei nach Fig. 47 konstruierte Apparate ein. Die Kathode

des einen derselben ist ein Kohle-Braunsteinprisma mit 35,7 % MnO_2 bezw. 6,6 % verfügbarem O, die des anderen ist ein ebenso grosses, aus der Bleisuperoxydplatte eines BÖSEschen Akkumulators geschnittenes Prisma mit 51,8 % PbO_2 bezw. 3,3 % verfügbarem O. Nach 12 Minuten sind an der Platinkathode des Wasserzersetzungsapparates 62 cm^3 Wasserstoff und an der Kohle-Braunsteinkathode 41 cm^3 Wasserstoff aufgestiegen. Dagegen zeigt sich der Schenkel der Bleisuperoxydkathode vollkommen gasfrei. Der Grund hierfür liegt einerseits in der Struktur beider Oxydationsmittel, insofern die Masse des Bleisuperoxyds viel lockerer ist als die des Kohle-Braunsteins und daher den Wasserstoffionen viel mehr Angriffspunkte bietet als diese, andererseits in der verschiedenen Reaktionsfähigkeit, denn das Bleisuperoxyd giebt, wie schon das blosse Erhitzen im Reagenzglas zeigt, den Sauerstoff leichter ab als der Braunstein. Während sich jenes Kohle-Braunsteinprisma schon bei einem Strom von 0,063 Amp. polarisiert, vermag das Bleisuperoxyd sogar einen Strom von 4 Amp. auszuhalten, ohne dass Wasserstoff frei wird, d. h. ohne dass die elektromotorische Kraft des Akkumulators durch Polarisation geschwächt wird. Dies ist im allgemeinen auch die maximale Strommenge, welche man einer Akkumulatorzelle, die nur eine Superoxydplatte enthält, auf längere Zeit entnehmen kann, und bedarf man noch grösserer Strommengen, so muss man mehrere Zellen parallel schalten. Die ausserordentlich hohe depolarisierende Wirkung des Bleisuperoxyds macht es aber erklärlich, dass die Akkumulatoren selbst den BUNSENschen Ketten an Beständigkeit weit überlegen sind.

Obiger Versuch erläutert die Vorgänge, wie sie an der Superoxydplatte eines Akkumulators während der Entladung stattfinden, denn der Wasserstoff wird in Ionenform an jene Platte geführt. Sie lassen sich kurz durch die Gleichung



$$PbO_2 + H_2 = PbO + H_2O$$

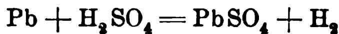
darthun, und auf das Bleioxyd wirkt die Schwefelsäure dann nach der Gleichung



$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$$

ein.

Das HOFMANNsche U-Rohr eignet sich aber auch zur Demonstration der Vorgänge an der Bleiplatte. In der Fig. 48 bedeutet *A* ein aus der Bleiplatte eines BÖSEschen Akkumulators gesägtes Prisma,[1]) und *K* eine Platinelektrode. Als Elektrolyt dient verdünnte Schwefelsäure (1 : 5). Vor dem Versuch wird das Bleiprisma gehörig reduciert, indem man in den Apparat den Strom von zwei Akkumulatoren etwa eine Stunde lang bei offnen Hähnen einleitet (an *A* ist der negative Pol anzulegen). Werden hierauf die Akkumulatoren entfernt, die Hähne geschlossen, und *A* und *K* mit einem Galvanoskop verbunden, so geht ein Strom von *K* aus durch den Schliessungsbogen nach *A*. Nach der Gleichung



$$Pb + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2$$

entsteht Wasserstoff, der an der Platinkathode aufsteigt und sich durch die weissliche Trübung der Flüssigkeit weithin zu erkennen giebt. In 60 Minuten haben sich bei Ausschaltung des Galvanoskops im Kathodenschenkel etwa 20 cm³ Wasserstoff angesammelt. Bleibt die Kette vor dem Kurzschluss einige Zeit offen stehen, so erheben sich langsam Wasserstoffbläschen von *A* aus. Dies beweist, dass das poröse schwammige Blei Wasserstoff zu okkludieren vermag, und diesem Umstand dürfte es zuzuschreiben sein, dass sich die elektromotorische Kraft eines Akkumulators kurz nach der Ladung auf 2,4 Volt beläuft, während sie bald darauf etwas unter 2 Volt herabsinkt.

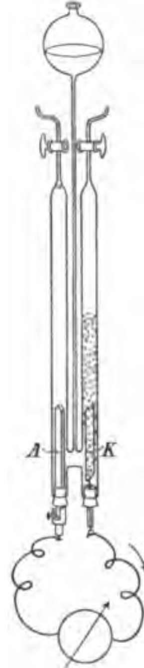


Fig. 48.

---

[1]) Steht ein solches Bleiprisma, welches ohnehin sehr zerbrechlich ist, nicht zur Verfügung, so möge man sich einen cylindrischen Bleistab giessen, dessen Oberfläche man durch Eindrücken von Längsrinnen vergrössert. Vor dem Versuch ist seine äussere Schicht durch wiederholtes Oxydieren und Reducieren im HOFMANNschen U-Rohr nach dem PLANTÉschen Princip des Formierens in schwammige Bleimasse überzuführen. Noch besser ist der Erfolg, wenn vor dem Formieren jene Längsrinnen mit einem dicken Brei von Mennige und Schwefelsäure ausgefüllt werden.

Die Akkumulatoren sind aber nicht bloss konstante, sondern auch reversible Ketten, denn die Konstruktion derselben gestattet es, durch Einführung eines umgekehrt gerichteten Stromes jene Processe an beiden Elektroden rückgängig zu machen. Beim Laden wird an der Bleielektrode die Sulfatschicht zu Blei reduciert und an der andern Elektrode zu Superoxyd oxydiert.

Folgender Versuch veranschaulicht das Laden eines Akkumulators sowie insbesondere auch die Formierung desselben nach dem früheren PLANTÉschen Verfahren, von welchem die neueren Verfahren im Princip nicht wesentlich abweichen. Fig. 49 stellt einen Glastrog dar, der mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gefüllt ist. In den Rinnen der schmalen Seitenwände desselben sind die mittels einer Stahldrahtbürste möglichst sorgfältig gereinigten Bleiplatten P_1, P_2 und P_3 so angebracht, dass sie leicht herausgehoben werden können. In diesem Zustand ist die Zelle natürlicherweise stromlos. Die Platten P_2 und P_3 sind untereinander verbunden. An sie wird mittels der Klemmschraube k der negative Pol einer mindestens aus zwei Akkumulatorenzellen bestehenden Ladungsbatterie angelegt. Der positive Pol derselben wird an die Klemmschraube a der Platte P_1 befestigt. Nach etwa 20 Minuten langem Stromdurchgang zeigt sich die Platte P_1 beiderseits von einer tiefbraunen Superoxydschicht bedeckt, während die Platten P_2 und P_3 infolge der Reduktion des auf ihnen noch befindlichen Oxyds, sowie durch etwa stattgefundene Okklusion des Wasserstoffs mattgrau erscheinen. Schon nach jener kurzen Dauer der Ladung ist der Strom der Zelle kräftig genug, um einen Wecker in Bewegung zu setzen. Er reicht sogar aus, verdünnte Schwefelsäure zu zerlegen. Fertigt man sich mindestens drei solcher Zellen (Fig. 49) an und ladet und entladet

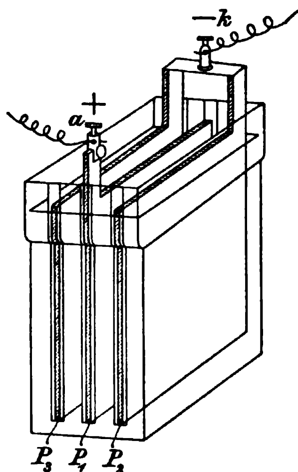


Fig. 49.

sie zu wiederholten Malen, so lässt sich zeigen, dass die Strommengen, die sie liefern, nach und nach wachsen. Die Gasmengen nämlich, welche sich beim Entladen im Wasservoltameter ergeben, oder die Anzahl der Minuten, innerhalb deren ein Glühlämpchen von etwa 5 Volt brennt, nehmen um so mehr zu, je öfter jene Ladung und Entladung vor sich gegangen ist.

Will man eine geringere Anzahl aus der Fabrik zu beziehender Akkumulatoren, deren Strom zum Experimentieren oder auch zu gewissen praktischen Zwecken dienen soll, laden, und steht hierzu weder der Strom einer Dynamomaschine, noch der von GÜLCHERschen Thermosäulen zur Verfügung, so sind als Stromquelle die in der Reichs-Telegraphie verwendeten „Kupferelemente" zu empfehlen. Dieselben sind nach dem Princip der MEIDINGERschen Elemente, wie Fig. 50 zeigt, konstruiert. Das Gefäss *g* von 1 Liter Inhalt enthält als Anode einen dickwandigen Zinkring *Zn*, der mittels dreier Zapfen auf dem Rande des Gefässes hängt. *P* ist eine als Kathode dienende Bleiplatte, in welche der Bleistab *s* eingegossen ist. Man füllt das Gefäss mit Wasser, löst darin ungefähr 20 g Zinksulfat auf und bringt auf den Boden etwa 100 g Kupfersulfatkrystalle. Die so vorgerichteten Zellen kombiniert man in entsprechender Weise zu einer Batterie, die man in einem Schrank ruhig stehen lässt, damit eine Mischung der Salzlösungen möglichst vermieden wird. Die elektromotorische Kraft eines derartigen Kupferelementes ist nach einigen Stunden 1 Volt, bleibt mehrere Wochen konstant und sinkt dann auf 0,95 Volt. Je nach der Koncentration der Lösungen beträgt der innere Widerstand 3 bis 8 Ohm. Ist daher die Stromstärke auch nur gering, so schwankt sie doch selbst im Verlauf mehrerer Monate nur innerhalb enger Grenzen, und man hat zur Bedienung der Elemente nur nötig, mehr oder weniger Kupfersulfat hinzuzufügen. Die Zinkringe halten längere Zeit aus.

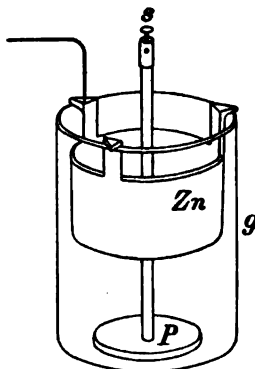


Fig. 50.

Mittels eines Umschalters schliesst man diese Batterie der Kupferelemente an die zu ladenden Akkumulatoren an, schaltet sie aber nach der Benutzung des Akkumulatorstroms sogleich wieder ein und ladet weiter.

Folgendes Beispiel möge erläutern, wie man etwa die Schaltung einer solchen Ladungs- und einer Akkumulatorenbatterie vornehmen könnte. Es seien 8 Akkumulatorenzellen mit 36 Kupferelementen zu laden. Je 12 der letzteren schliesse man hintereinander zu einer Reihe und kombiniere die drei Reihen parallel. Die 8 Akkumulatoren ordne man zu je 4 hintereinander, verbinde beide Reihen parallel und lege die Pole der Ladungsbatterie an, wie es Fig. 51 zeigt.

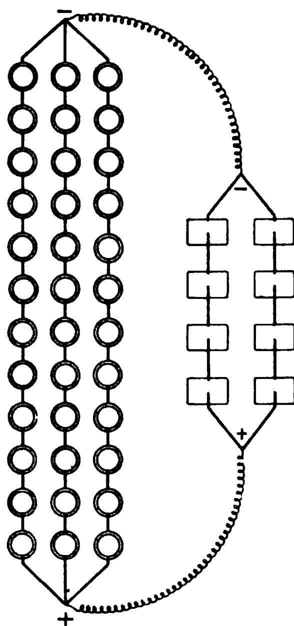


Fig. 51.

Ist die elektromotorische Kraft eines Kupferelementes 1 Volt und sein innerer Widerstand 5 Ohm, und setzt man die elektromotorische Gegenkraft eines Akkumulators 2,2 Volt, so liefert die Ladungsbatterie, wenn man von dem geringen Widerstand der Akkumulatoren absieht, einen Strom von der Stärke

$$i = \frac{12 - 2,2 \, . \, 4}{12 \, . \, 5 : 3} = 0,16 \text{ Ampère.}$$

Wenn nun die Kapacität eines Akkumulators 40 Ampère-Stunden beträgt, so sind wegen der Parallelschaltung der beiden Akkumulatorenreihen von der Ladungsbatterie 80 Ampère-Stunden zu leisten. Demnach wird die Akkumulatorenbatterie in 80/0,16 = 500 Stunden geladen sein. Das Beispiel zeigt deutlich, dass die Akkumulatoren im wahren Sinne des Wortes Aufspeicherungsvorrichtungen sind. Denn langsam sammelt sich in ihnen die elektrische Energie an, lässt sich aber daraus beliebig wieder entnehmen, sowohl in geringen als auch in grösseren Quan-

titäten, die sich im vorliegenden Fall auf 72 Volt-Amp., wenigstens für kürzere Zeit, belaufen dürften. Da ferner 1 Amp. während einer Stunde 1,181 g Kupfer ausscheidet, also 4,651 g krystallisiertes Kupfersulfat und 1,213 g Zink verbraucht werden, so konsumiert die Ladungsbatterie während der Dauer der Ladung 3 . 80/3 . 12 . 0,004651 = 4,5 kg Kupfersulfat und 1,2 kg Zink.

Bedeutet allgemein

- m die Zahl der Kupferelemente,
- e deren elektromotorische Kraft,
- w den inneren Widerstand eines derselben,
- p die Zahl der hintereinander geschalteten Kupferelemente,
- n die Zahl der Akkumulatorenzellen,
- π die elektromotorische Gegenkraft derselben,
- q die Zahl der hintereinander geschalteten Akkumulatorenzellen,

so wird, wenn der Widerstand der letzteren übersehen wird, die Akkumulatorenbatterie geladen mit einer Stromstärke

$$i = \frac{(ep - \pi q)m}{wp^2} \text{ Ampère.}$$

Nun habe eine Akkumulatorenzelle die Kapacität C Ampère-Stunden. Der ladende Strom muss mithin C . n/q Ampère-Stunden liefern. Bezeichnet also t die Stundenzahl der Ladungsdauer, so ist

$$it = C \cdot \frac{n}{q},$$

woraus sich

$$t = C \cdot \frac{nw}{m} \cdot \frac{p^2}{q(ep - \pi p)} \text{ Stunden}$$

ergiebt. Hieraus folgt weiter, dass, wenn C, n, w, m, e und π konstant bleiben, t ein Minimum wird, wenn

$$p = \frac{2\pi}{e} q$$

ist, und für diesen Fall ist

$$t = C \cdot \frac{nw}{m} \cdot \frac{4\pi}{e^2}.$$

Man muss mithin, um am schnellsten zu laden, derartig schalten, dass die Zahl der hintereinander geschalteten ladenden Elemente etwa das Viereinhalbfache der in einer Reihe hintereinandergeschalteten Akkumulatorenzellen beträgt.

In betreff des Nutzeffektes der Akkumulatoren sei bemerkt, dass man einerseits die wiederzugewinnende Strommenge, die in Ampère-Stunden auszudrücken ist und von der Menge der wirksamen Substanzen des Bleis und des Superoxyds, „der aktiven Masse", abhängt, und andererseits die verfügbare, nach Watt-Stunden zu berechnende Stromenergie zu unterscheiden hat.[1]) Erstere beträgt bei den besseren Typen 90 bis 96 %, letztere nur 76 bis 86 %. Der Energieverlust von 14 bis 24 % ist zum geringeren Teil durch den beim Laden stattfindenden Übergang eines gewissen Quantums von Stromenergie in Wärme, zum grösseren Teil dadurch bedingt, dass die von dem Ladungsstrom zu überwindende elektromotorische Gegenkraft im Mittel 2,2 Volt beträgt, während die elektromotorische Kraft des geladenen Akkumulators durchschnittlich nur 1,95 Volt ist. Folgendes Beispiel mag jene beiden Grössen erläutern. Ein Akkumulator werde in 18 Stunden bei der mittleren Stromstärke von 2 Amp. und der mittleren Spannung von 2,2 Volt geladen und in 8 Stunden bis zum Spannungsabfall mit 4,25 Amp. durchschnittlicher Stromstärke bei 1,97 Volt durchschnittlicher Spannung entladen. Der Wiedergewinn an Ampère-Stunden beträgt dann

$$\frac{4,25 \,.\, 8}{2 \,.\, 18} \cdot 100 = 94,4\ \%$$

und an Watt-Stunden

$$\frac{1,97 \,.\, 4,25 \,.\, 8}{2,2 \,.\, 2 \,.\, 18} \cdot 100 = 84,5\ \%.$$

Sind nun aber auch die Akkumulatoren bei weitem konstanter und leistungsfähiger als die BUNSENschen Ketten, so nehmen sie doch im Verlaufe mehrerer Monate, in denen sie

[1]) Hält man den Vergleich des elektrischen Stromes mit einer Wasserleitung fest, so würden die Ampère-Stunden der ausfliessenden Wassermasse, die Watt-Stunden dem Produkt dieser Wassermasse und der Fallhöhe entsprechen.

unbenutzt stehen, an Wirksamkeit mehr oder weniger ab. Das Blei wird nämlich von selbst, wenn auch langsam, unter Wasserstoffentwickelung in Bleisulfat übergeführt. Noch schneller aber geht diese Selbstentladung vor sich, wenn fremde Metalle in den Akkumulator gelangen, z. B. durch eine unreine Schwefelsäure, durch die an den Polen angebrachten Klemmen etc. In wiefern die Anwesenheit von Kupfer im Akkumulator denselben gänzlich unbrauchbar machen kann, zeigt folgender Versuch. Ein 7 cm langes, 0,9 cm dickes und 2 cm breites Bleiprisma (aus der Bleiplatte eines Böse'schen Akkumulators geschnitten) als Kathode ist mit einem dasselbe isoliert umschliessenden Platinblech als Anode in verdünnte Schwefelsäure zu bringen und mehrere Stunden elektrolytisch zu reducieren. Hierauf wird an dieses Prisma *P* (Fig. 52) ein Kupferrahmen *R*, mit welchem die sechs Kupferblechstreifen *S* vernietet sind, mittels Schrauben befestigt. Diese Vorrichtung wird in ein mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gefülltes Gefäss *G* gesenkt, dessen Pfropfen *K* das Manometerrohr *M* (Lumen 1,3 mm) und das Verschlussstäbchen *V* trägt. Sogleich entwickeln sich an den Kupferstreifen Wasserstoffbläschen. Die Flüssigkeit im Manometerrohr steigt in je 10 Minuten durchschnittlich 3 cm. Nach drei Stunden betrug das in einem Eudiometerrohr aufgefangene Gasvolumen 2,5 cm^3.[1])

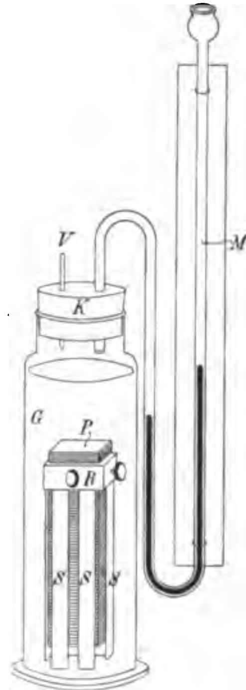


Fig. 52.

[1]) Wer sich über das Wesentliche der Akkumulatoren weiter orientieren will, sei verwiesen auf die Broschüre: *Die Akkumulatoren. Von Dr. Karl Elbs. Leipzig, Barth, 1893. 35 S. M. 1.—.*

9. Kapitel.

Die Energetik der galvanischen Elemente.

Die elektrische Energie hat den grossen Vorzug, dass sie sich leicht aufspeichern und mit nur geringen Verlusten in die andern Energieformen umwandeln lässt.

Sowie die mechanische Arbeit, die ein frei fallender Körper zu leisten fähig ist, aus dem Produkt der durch die Fallhöhe bedingten treibenden Kraft und der Masse des Körpers bestimmt wird, so wird die elektrische Energie durch das Produkt der Potentialdifferenz π und der Strommenge i, also nach Volt-Coulomb, gemessen, und zwar ist

$$1 \text{ Volt} \times 1 \text{ Coulomb} = 10^7 \text{ Erg} = 0{,}2392 \text{ cal.} = 10314 \text{ g.cm.}$$

Falls man ein galvanisches Element von der elektromotorischen Kraft π und dem innern Widerstand w_1 durch einen Leitungsdraht von dem Widerstand w_2 schliesst, so geht die gesamte elektrische Energie $\pi . i$ in Wärme über, welche, wenn der Strom bei konstanter elektromotorischer Kraft t Sekunden cirkuliert,

$$C = 0{,}2392\, \pi i t = 0{,}2392\, i^2 (w_1 + w_2)\, t \text{ cal.}$$

beträgt. Die Wärme

$$c_1 = 0{,}2392\, i^2 w_1 t \text{ cal.}$$

verbleibt im Element, die Wärme

$$c_2 = 0{,}2392\, i^2 w_2 t \text{ cal.}$$

wird im Schliessungsbogen entwickelt.

Beide Wärmemengen c_1 und c_2, die als Joulewärmen bezeichnet werden, lassen sich in kurzer Zeit durch den Versuch, wenigstens näherungsweise, demonstrieren. Als Stromquelle ist hierzu ein DANIELLsches Element mit Thonzelle wenig geeignet, weil dasselbe wegen des verhältnismässig hohen innern Widerstandes nicht genügend starke Ströme liefert. Auch ein aus Zink, Chromsäure und Kohle bestehendes BUNSENsches Element ist für den Versuch nicht brauchbar,

denn beide Elektroden erzeugen für sich schon im Elektrolyten Wärme, so dass bereits im offenen Element Wärme frei wird. Diese Mängel treten bei den Akkumulatoren weniger hervor. Zu jenem Versuch diente daher ein BÖSEscher Akkumulator Type Y, der drei 3,5 × 9 cm grosse Platten enthält und bei der Stromentnahme von 1 Ampère eine Kapacität von 2 Ampère-Stunden aufweist. Als Wärmeindikator wurde

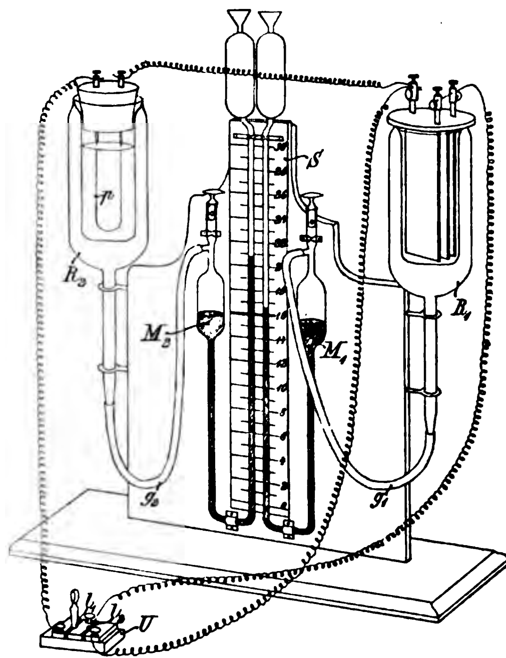


Fig. 53.

das Doppelthermoskop von LOOSER[1]) verwendet. Dasselbe besteht (s. Fig. 53) aus den Manometern M_1 und M_2 und den mit ihnen durch die Gummischläuche g_1 und g_2 verbundenen, gleich grossen Receptoren R_1 und R_2. Jeder der letzteren ist nach dem Princip des BUNSENschen Eiskalorimeters aus

[1]) Dasselbe ist zu beziehen von MÜLLER & MEISWINKEL in Essen für M. 45.—.

zwei ineinander geschobenen cylindrischen Gefässen hergestellt, deren obere Ränder zusammengeschmolzen sind. Das innere Gefäss, welches das sich erwärmende Material aufnehmen soll, muss 4 cm weit und 10 cm hoch sein, während das äussere Gefäss einen Durchmesser von 6 cm hat. Die in dem ersteren entstehende Wärme dehnt die Luft des zwischen beiden Gefässen befindlichen mantelförmigen Raumes aus, so dass die Flüssigkeit in den auf der Skala S befestigten Manometerschenkeln steigt. In den Receptor R_1 wurde nun der Akkumulator nebst 95 cm^3 Schwefelsäure (1 : 4) gebracht. Das gleiche Quantum Schwefelsäure enthielt der Receptor R_2. Derselbe war mit einem Kork verschlossen, in welchem zwei Kupferdrähte steckten, die durch einen 25 cm langen, 0,1 mm dicken Platindraht p von dem Widerstand 2,5 Ohm verbunden waren. Nach dem Laden zeigte der Akkumulator die elektromotorische Kraft von 1,9 Volt und den Widerstand von 0,15 Ohm. Nachdem die Flüssigkeit der Receptoren die Temperatur des Zimmers angenommen hatte, wurden die Schliessungsdrähte angelegt, wie Fig. 53 zeigt (Stöpsel des Umschalters U in l_1). Die Strommenge betrug unter diesen Umständen

$$i = \frac{1{,}9}{0{,}15 + 2{,}5} = 0{,}717 \text{ Ampère.}$$

In R_1 hätten also nach 20 Minuten

$$c_1 = 0{,}2392 \,.\, 0{,}717^2 .\, 0{,}15 \,.\, 1200 = 22{,}13 \text{ cal.},$$

und in R_2

$$c_2 = 0{,}2392 \,.\, 0{,}717^2 .\, 2{,}5 \,.\, 1200 = 368{,}91 \text{ cal.}$$

entstehen, oder die Wärmemengen hätten sich wie $w_1 : w_2$, d. h. wie 1 : 16,6 verhalten müssen. Thatsächlich zeigten die Manometer eine Steigung des Flüssigkeitsfadens von 4 bezw. 48 mm an, ein Resultat, das in Anbetracht der durch die Leitungsdrähte hervorgerufenen Wärmeverluste sowie der sonstigen der Methode anhaftenden, nicht unbeträchtlichen Mängel, einigermassen befriedigt.

Bei konstantem π wächst das Verhältnis $c_2 : c_1$, wenn w_2 zunimmt. Aber der absolute Wert von c_2 muss sich bei Zunahme von w_2 verringern, da i abnimmt. Der Wert von c_2

$$c_2 = 0{,}2392 \,.\, i^2 .\, w_2 \,.\, t = 0{,}2392 \left(\frac{\pi}{w_1 + w_2}\right)^2 \cdot w_2\, t \text{ cal.}$$

erreicht, falls sich π und t nicht ändern, ein Maximum, wenn $w_2 = w_1$ ist, und dann ist die Wärme im Element gleich der Wärme im Schliessungsbogen, wie auch der Versuch zeigt. Die Flüssigkeiten steigen in beiden Manometern fast gleich hoch, nämlich in 2 Minuten 12 mm, wofern man den Platindraht p im Receptor R_2 durch einen andern ersetzt, der bei 3 cm Länge und 0,25 mm Dicke einen Widerstand von 0,15 Ohm hat. Es müssten zwar die Manometer einen höheren Stand anzeigen, wenn π konstant bliebe. Weil jedoch der Akkumulator weit über seine Leistungsfähigkeit hinaus beansprucht wird, tritt eine starke Polarisation ein, so dass seine Klemmenspannung sehr herabsinkt. Dies ist in noch höherem Grade der Fall, wenn man ihn kurz schliesst, also den Stöpsel des Umschalters U in das Loch l_2 steckt. Immerhin zeigt sich, dass jetzt fast sämtliche elektrische Energie sich im Element in Wärme umsetzt, denn nach einer Minute des Kurzschlusses ist die Flüssigkeit des Manometers M_1 um 20 mm gestiegen.

Ferner kann der galvanische Strom in Apparaten, die in den Schliessungsbogen eingeschaltet werden, Arbeit besonderer Art leisten, sei es mechanische, indem er einen Elektromotor treibt, der eine Last hebt, sei es chemische, indem er einen Leiter zweiter Ordnung elektrolysiert und aus demselben Bestandteile abscheidet, die zusammen einen höheren Energieinhalt haben als die Verbindung selbst. In solchen Fällen muss die gesamte Stromwärme um das Energieäquivalent derartiger Arbeiten geringer sein. Auch dies lässt sich durch den Versuch veranschaulichen. Auf den Receptor R_2 setze man einen Pfropfen, der wie bei der Zelle Z (Fig. 40) ein mit einem Dreiweghahn versehenes Manometer und zwei Drähte trägt, an denen 1 cm² grosse Platinbleche befestigt sind. Beträgt die Entfernung dieser Elektroden 1,5 cm, so ist der Widerstand der Zelle 2,5 Ohm, also so gross als der Widerstand des Platindrahtes p in Fig. 53. Die elektromotorische Kraft des Akkumulators reicht aus, die Schwefelsäure im Receptor R_2 zu zersetzen. Nach einer

Minute ergiebt sich am Manometer in R_2, dessen Rohr eine innere Weite von 2 mm hat, eine Niveaudifferenz von 30 cm. Setzt man nach Seite 146 die Summe der kathodischen und anodischen Polarisation 1,6 Volt, so fliesst pro Sekunde durch den Querschnitt der Strombahn die Strommenge

$$\frac{1{,}9 - 1{,}6}{0{,}15 + 2{,}5} = 0{,}1132 \text{ Coulomb},$$

und demnach würde, wenn keine chemische Arbeit im Receptor R_2 geleistet würde, die gesamte Stromwärme nach 20 Minuten

$$C = 0{,}2392 \,.\, 0{,}1132 \,.\, 1{,}9\,(0{,}15 + 2{,}5) \,.\, 1200 = 61{,}74 \text{ cal.}$$

ausmachen. Da aber 1 Coulomb 0,00009351 g Knallgas entwickelt, und zur Zersetzung von 18 g Wasser 68400 cal. erforderlich sind, so ist das durch die chemische Arbeit hervorgerufene Deficit der Stromwärme

$$c = \frac{68400}{18} \cdot 0{,}00009351 \,.\, 0{,}1132 \,.\, 1200 = 48{,}27 \text{ cal.}$$

Mithin werden im Stromkreis nur $61{,}74 - 48{,}27 = 13{,}47$ cal. frei. Thatsächlich lassen auch die Manometer M_1 und M_2 kaum eine Veränderung wahrnehmen.

Die weitere Frage betrifft die Beziehung der elektrischen Energie einer galvanischen Kette zur chemischen Energie, aus welcher erstere hervorgeht. Die Kette verliert an chemischer Energie um so mehr, je länger sie elektrischen Strom liefert, und je lebhafter die chemischen Umsetzungen in ihr erfolgen, d. h. je grösser die in cal. auszudrückende Wärmetönung der stattfindenden Processe ist. Lange Zeit nahm man gemäss der Thomsonschen Regel an, dass jenem Verlust an chemischer Energie die gewinnbare elektrische genau entspreche, mit andern Worten, dass die chemische Wärme gleich sei der im gesamten Stromkreis entwickelten Stromwärme, falls der Strom zur besonderen Arbeitsleistung nicht in Anspruch genommen wird. Bezeichnet nun π die elektromotorische Kraft der Kette, so beträgt die elektrische Energie pro g-Atom des an der Anode sich lösenden, n-wertigen Metalles

$$n \cdot \pi \cdot 96500 \cdot 0{,}2392 = n \cdot \pi \cdot 23090 \text{ cal.}$$

Bedeutet ferner Q die gesamte Wärmetönung des auf 1 g-Atom des Kations bezogenen chemischen Umsatzes, so müsste nach obiger Regel

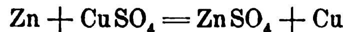
$$n \cdot \pi \cdot 23090 = Q$$

sein, und die elektromotorische Kraft einer Kette liesse sich aus dem Werte von Q nach der Gleichung

$$\pi = \frac{Q}{n \cdot 23090} \text{ Volt}$$

direkt berechnen.

Für die Kette $Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$ erwies sich diese Formel nahezu richtig. Denn in dem Process



$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$$

ist Q = 50130 cal., weil (Zn, O, SO_8 aq) = 106090 cal. und (Cu, O, SO_8 aq) = 55960 cal. ist. Somit müsste

$$\pi = \frac{50130}{2 \cdot 23090} = 1{,}09 \text{ Volt}$$

sein, ein Wert, wie er durchschnittlich ja auch gemessen wird.

Bei genauerer Prüfung der andern DANIELLschen Ketten stellten sich aber zwischen der chemischen Wärme und der Stromwärme erhebliche Differenzen heraus, so dass der THOMSONschen Regel, dem Satz von der völligen Verwandelbarkeit der chemischen Energie in elektrische, nicht eine allgemeine, sondern höchstens eine angenäherte Gültigkeit zukommt. Insbesondere erwies sich die elektromotorische Kraft der reversiblen Ketten abhängig von der Temperatur. Sie nimmt mit der Temperatur mehr oder weniger ab oder zu. Für den Zusammenhang der absoluten Temperatur T mit jenen beiden Energiegrössen, der Wärmetönung und der Stromenergie, berechnete H. v. HELMHOLTZ auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik die Gleichung

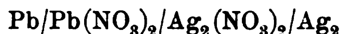
$$n \cdot \pi \cdot 23090 = Q + 23090 \cdot n \cdot T \frac{d\pi}{dT}.$$

Hier bedeutet $d\pi/dT$ den Temperaturkoëfficienten der Kette,

d. h. die Veränderung der elektromotorischen Kraft bei Zunahme der Temperatur um 1^0. Das Produkt $23090 . n . T . d\pi/dT$ heisst die sekundäre Wärme, welche gleich ist der Differenz der Stromwärme und der chemischen Wärme. Ist $d\pi/dT$ negativ, d. h. nimmt die elektromotorische Kraft mit der Temperatur ab, so ist die erzielbare elektrische Energie geringer als der durch die chemischen Vorgänge im Element bedingte Verlust an chemischer Energie. In diesem Fall wird im Element bei Stromentnahme ausser der Joulewärme die sekundäre Wärme frei. Ist andererseits $d\pi/dT$ positiv, d. h. nimmt die elektromotorische Kraft mit der Temperatur zu, so ergiebt das Element eine grössere Stromenergie, als dem Verbrauch an chemischer Energie äquivalent ist, und dann muss dasselbe aus der Umgebung Wärme, die es gleichfalls in elektrische Energie umsetzt, aufnehmen, um sich auf konstanter Temperatur zu erhalten.

Die Richtigkeit der Helmholtzschen Gleichung ist von Jahn vollkommen bestätigt. Es ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen dem gefundenen und dem auf Grund der experimentell ermittelten Werte von π und Q berechneten Temperaturkoëfficienten.

Zwei Beispiele werden die Helmholtzsche Gleichung näher erläutern. Für die Kette



$$Pb/Pb(NO_3)_2/Ag_2(NO_3)_2/Ag_2$$

werde auf je 206,4 g gelöstes Blei bei 0^0

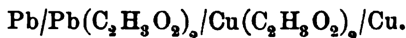
die Stromwärme $= 42872$ cal.,
die chemische Wärme $= 50900$ „

gefunden. Demnach ist die sekundäre Wärme

$$23090 . 2 . 273 . d\pi/dT = -8028 \text{ cal.}$$

Daraus folgt $d\pi/dT = -0{,}000636$ Volt, während man fast den gleichen Wert $-0{,}000632$ Volt beobachtete. In diesem Element werden nur 84 % der chemischen Energie in elektrische umgesetzt. Dasselbe verhält sich somit ähnlich wie die Dampfmaschinen, in denen auch nur ein Bruchteil der bei der Verbrennung der Kohlen freiwerdenden Wärme als mechanische Arbeit gewonnen werden kann.

Den Fall des positiven Temperaturkoëfficienten exemplificiert die Kette



$$Pb/Pb(C_2H_3O_2)_2/Cu(C_2H_3O_2)_2/Cu.$$

Hier fand JAHN

für die Stromwärme 21684 cal.
und für die chemische Wärme 17533 „

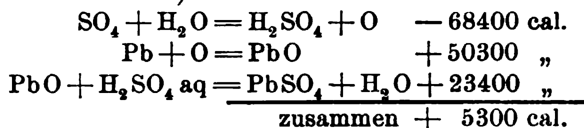
Aus der sekundären Wärme $+4151$ cal. erhält man $d\pi/dT = +0{,}000329$ Volt, und beobachtet wurden $+0{,}000385$ Volt. Die Kette verdankt den fünften Teil ihrer Stromenergie der äusseren Wärme. Sie führt also ausser der chemischen Energie der im Innern verlaufenden Processe noch ein bedeutendes Wärmequantum der Umgebung in elektrische Energie über und arbeitet daher in dieser Hinsicht ähnlich einem Gasvolumen, welches bei seiner Ausdehnung auf Kosten der Wärme der Umgebung Arbeit leistet.

Galvanische Elemente, für welche die THOMSONsche Regel zutrifft, müssen einen sehr kleinen Temperaturkoëfficienten haben, d. h. ihre elektromotorische Kraft wird von der Temperatur äusserst wenig beeinflusst. Dies gilt eben für das Element $Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$, sowie auch für das als Normalelement[1]) sehr geeignete Kalomelelement $Zn/ZnCl_2/Hg_2Cl_2/Hg$ (elektromotorische Kraft fast genau 1 Volt), deren Temperaturkoëfficienten zu $+0{,}000034$ bezw. $+0{,}00007$ Volt bestimmt wurden.

Nach der HELMHOLTZschen Gleichung lässt sich die elektromotorische Kraft einer reversiblen Kette aus der Wärmetönung nur dann berechnen, wenn gleichzeitig auch der Temperaturkoëfficient bekannt ist. Von besonderem Interesse dürfte es sein, diese Rechnung für die Akkumulatoren durchzuführen, nachdem STREINTZ den Temperaturkoëfficienten derselben zu $= 0{,}00032$ Volt, und TSCHELZOW die Bildungswärme des Bleisuperoxyds $(PbO, O) = 12140$ cal. ermittelt haben. Die Wärmetönung der an der Anode und Kathode vor sich gehenden Processe eines Akkumulators bezogen auf 1 g-Atom Blei ergiebt sich in folgender Weise.

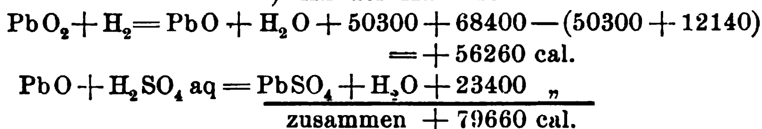
[1]) Das als Normalelement am meisten gebrauchte CLARK-Element $Zn/ZnSO_4/Hg_2SO_4/Hg$ hat bei 15° die elektromotorische Kraft von 1,4336 Volt. Sein Temperaturkoëfficient beträgt $-0{,}001$ Volt.

1) An der Anode:



$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O \quad - 68400 \text{ cal.}$$
$$Pb + O = PbO \quad + 50300 \text{ „}$$
$$PbO + H_2SO_4\,aq = PbSO_4 + H_2O + 23400 \text{ „}$$
$$\text{zusammen} + 5300 \text{ cal.}$$

2) An der Kathode:



$$PbO_2 + H_2 = PbO + H_2O + 50300 + 68400 - (50300 + 12140)$$
$$= + 56260 \text{ cal.}$$
$$PbO + H_2SO_4\,aq = PbSO_4 + H_2O + 23400 \text{ „}$$
$$\text{zusammen} + 79660 \text{ cal.}$$

Die gesamte Wärmetönung ist demnach

$$Q = 5300 + 79660 = 84960 \text{ cal.}$$

Daraus ergiebt sich bei 15^0

$$\pi = \frac{84960}{2 \,.\, 23090} + 288 \,.\, 0{,}00032 = 1{,}975 \text{ Volt.}$$

Dieser theoretische Wert stimmt aber mit der Beobachtung so gut überein, dass hierdurch die im vorigen Kapitel erörterte Theorie des Chemismus der Akkumulatoren, nach welcher bei der Entladung die Blei- und die Bleisuperoxydplatten in Bleisulfat verwandelt werden, aufs beste bestätigt wird.

Von den sekundären Wärmen der reversiblen Ketten hat Jahn auf Grund seiner Versuche nachgewiesen, dass sie auf Peltierwärmen zurückzuführen sind. Bekanntlich tritt beim Übergang des elektrischen Stromes von einem Metall zum andern an der Lötstelle beider, und zwar nur an dieser, eine Wärmedifferenz auf, die ihr Vorzeichen je nach der Richtung des Stromes wechselt. Diese Erwärmung bezw. Abkühlung nennt man nach ihrem Entdecker die Peltierwärme. Sie ist der ersten Potenz der Strommenge proportional, hängt aber im übrigen in noch nicht näher bekannter Weise von der substantiellen Natur der Leiter ab. Am deutlichsten lässt sich diese Wärme mittels eines aus Antimon und Wismut zusammengesetzten Stabes zeigen, wenn letzterer dick genug, und der Strom nicht zu stark ist, so dass die Joulewärme gering bleibt. In Fig. 54 ist K ein Kolben von 4 cm Durchmesser. r ist ein Ansatzrohr, welches durch

den Schlauch *s* mit einem der Manometer des Thermoskops (Fig. 53) zu verbinden ist. In den Tuben t_1 und t_2 ist mittels dicht schliessender Pfropfen der 8 mm dicke Stab befestigt, welcher aus einem Antimonstück *Sb* und einem Wismutstück *Bi* besteht, die beide bei *l* mittels der Stichflamme aneinander geschmolzen sind. Die Enden des Stabes werden an eine Batterie aus zwei Akkumulatoren angeschlossen, in deren Stromkreis noch ein Kommutator und, wenn nötig, noch ein Widerstand von 1 bis 2 Ohm einzuschalten ist. Geht nun der Strom vom Antimon zum Wismut, so steigt die Manometerflüssigkeit in wenigen Minuten um etwa 40 mm, ein Zeichen, dass sich die Lötstelle *l* erwärmt. Nach der Umkehr der Stromrichtung aber sinkt die Manometerflüssigkeit infolge der Abkühlung bei *l* unter das ursprüngliche Niveau 20 bis 30 mm herab und steigt bei der Unterbrechung des Stromes allmählich wieder empor, indem die Lötstelle Wärme aus der Umgebung aufnimmt.

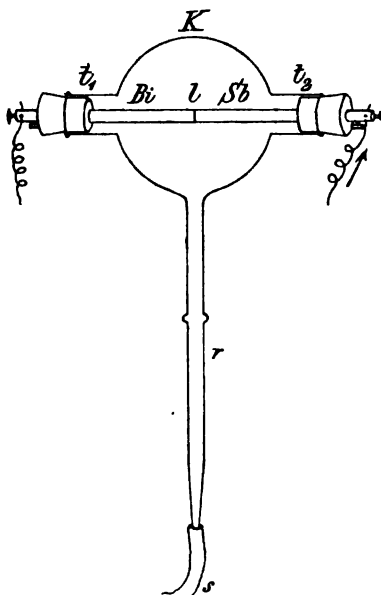


Fig. 54.

Solche Peltierwärmen machen sich nun auch deutlich bemerkbar, wenn der Strom zwischen einem Leiter erster Ordnung und einem Elektrolyten übergeht, während sie an der Grenzfläche zweier Elektrolyte gering sind. JAHN hat die Peltierwärmen an den Kontaktstellen der Metalle und der Lösungen ihrer Salze gemessen. Aus den Daten ergab sich, dass die sekundäre Wärme eines galvanischen Elementes mit der algebraischen Summe der an den Elektroden auftretenden Peltierwärmen übereinstimmt. Die sekundäre und die Peltierwärme sind

demnach wahrscheinlich identisch, was auch daraus hervorgeht, dass erstere ihr Vorzeichen wechselt, wenn ein Strom in umgekehrter Richtung das galvanische Element passiert.

Von hohem Interesse ist es schliesslich, dass OSTWALD *(Lehrbuch der allgemeinen Chemie 1893, II, S. 858)* zu der HELMHOLTZschen Gleichung auf dem Wege der Rechnung gelangte, indem er von der Formel

$$\pi = \frac{0{,}0002}{n} \cdot T \cdot \log \frac{P_1}{P_2}$$

ausging und auf die Grössen P_1 und P_2 die Gesetze des osmotischen Druckes anwendete. Dieses Resultat darf daher ebenfalls als eine Begründung der NERNSTschen Theorie der Stromerzeugung in den galvanischen Elementen angesehen werden.

Sachregister.